

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ERNANI TROMBETTA

**UTILIZAÇÃO DE FIBRA NATURAL DE PINUS (SERRAGEM) COMO REFORÇO
EM COMPONENTES AUTOMOTIVOS COMPOSTOS DE POLIPROPILENO.**

CURITIBA

2010

ERNANI TROMBETTA

**UTILIZAÇÃO DE FIBRA NATURAL DE PINUS (SERRAGEM) COMO REFORÇO
EM COMPONENTES AUTOMOTIVOS COMPOSTOS DE POLIPROPILENO.**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica do curso de Mestrado em Engenharia Mecânica da UFPR na área de concentração Manufatura.

Orientadora: Prof^a Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun.

Co-orientador: Prof. Kestur G. Satyanarayana.

CURITIBA

2010

TERMO DE APROVAÇÃO

ERNANI TROMBETTA

UTILIZAÇÃO DE FIBRA NATURAL DE PINUS (SERRAGEM) COMO REFORÇO
EM COMPONENTES AUTOMOTIVOS COMPOSTOS DE POLIPROPILENO

Tese aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de
Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Cristina Russi G. Furtado
UERJ/RJ

Prof. Dr. Ney Mattoso
UFPR/PR

Prof^a. Dr^a. Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun.
Presidente

Curitiba, 16 de agosto de 2010.

DEDICATÓRIA

A minha família, esposa Josiane e minhas filhas Letícia e Amanda que foram impactadas diretamente, pois perderam momentos de lazer junto ao pai, enquanto este se dedicava aos estudos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, pela saúde e pela energia de encarar novos desafios.

Aos meus pais que foram o início de tudo, onde me motivaram a sair de minha cidade natal para estudar engenharia, aos 18 anos de idade.

A Profª Drª Thais H. Sydenstricker Flores-Sahagun que acreditou em mim e me deu a oportunidade de realizar este mestrado, e sempre me orientando para convergir nas informações/ objetivos a atingir.

Ao Prof. Dr. Kestur G. Satyanarayana que me co-orientou, passando sempre toda sua experiência em geração de artigos e participação em congressos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PGMEC – da UFPR, o qual permitiu-me completar minha formação acadêmica conciliada com a vida profissional.

A Lucas Santos e Alcenir Pablo, pela constante colaboração na fabricação dos materiais e ensaios realizados.

A empresa Renault e meus gestores que permitiram em alguns trimestres ter uma flexibilidade de horário e utilizar da estrutura da mesma para a realização dos estudos e ensaios.

Aos colegas do laboratório de materiais da Renault do Brasil, Diego Zamoner, Paola Costa e Douglas Castro, que realizaram inúmeros ensaios os quais permitiram dar seguimento nos estudos.

Ao colega de trabalho Miguel Borges, Suelen Novaes e Lincohn Batista pelas ajudas fornecidas quando solicitadas.

A Sociesc / Tupy, pela disponibilização da injetora na fabricação dos corpos de prova.

A Drª Janaina R. V. Borges e a Empresa Peguform do Brasil, que disponibilizaram o equipamento para ensaios de impacto.

A Empresa Simoldes Plásticos e seus colaboradores Felipe Ribas e Marlon Frandoloso, pela realização dos testes em injeções do compósito em alguns dos componentes automotivos que os mesmos produzem, permitindo ter uma aplicação final de todo o estudo realizado.

A Empresa Carbomafra/Esquipar pela doação do Anidrido Maleico, que foi utilizado nos estudos.

RESUMO

Desde os últimos anos vem se observando a utilização de recursos renováveis, produtos que possam ser recicláveis e a busca pela redução do peso dos componentes na indústria automobilística. As fibras naturais desempenham um papel importante nesta estratégia e o Brasil está cada vez mais aplicando as tecnologias que empregam polímeros reforçados por fibras vegetais. A decisão de qual tipo de fibra a ser utilizada depende das propriedades do reforço e também da sua disponibilidade nas várias regiões do país. Neste contexto, busca-se no Paraná a aplicação de fibras de madeira (serragem) como reforços em produtos de matriz de polipropileno (PP). Estes compósitos devem ser compatibilizados para melhorar a adesão fibra/matriz (serragem/PP) e é comum o uso de polipropileno maleatado (PPMA), material não produzido no Brasil. Neste trabalho estão sendo avaliadas as propriedades de PPMA produzido via extrusão reativa com diferentes teores de peróxido de benzoíla e peróxido de dicumila na presença de anidrido maleico. Os compósitos, preparados foram caracterizados através de ensaios mecânicos, térmicos e por microscopia eletrônica de varredura. Primeiramente, fabricou-se através de extrusão reativa amostras de PPMA com o uso de diferentes tipos de peróxido orgânico (0,5 ou 1%p/p) e anidrido maleico (0,5 ou 1% p/p). Estas amostras processadas uma ou duas vezes foram analisadas através de espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR), índice de Fluidez (IF), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise termogravimétrica (TGA). Em seguida a serragem foi revestida com um compatibilizante preparado ou com um PPMA comercial e a mínima quantidade de PP que permitisse a extrusão. Esta fibra revestida foi usada na preparação de compósitos contendo na sua formulação final 20%p/p de serragem e 10%p/p, 5% p/p e 2,7% p/p das distintas amostras de PPMA. Posteriormente foram feitas análise das propriedades mecânicas (tração, flexão, impacto) de corpos de prova dos compósitos injetados. O melhor compósito foi selecionado para substituir um PP reforçado com talco utilizado atualmente em um componente automotivo.

Palavras-Chave: Compósitos. Fibras naturais. Anidrido Maleico. Polipropileno maleatado. extrusão reativa.

ABSTRACT

During the last few years, the world has been witnessing the use of renewable resources, products that can be recycled and also can reduce the weight of the components in the automotive industry. Natural fibers play an important role in this strategy and Brazil has been increasingly applying the technologies that employ polymer reinforced by such fibers. The selection of the type of fiber to be used depends on the properties of the reinforcement as well as their availability at the various regions of the country. In this context, in Parana, wood fibers (sawdust) as reinforcement in the polypropylene (PP) matrix is being explored. In such composites, improvement of fiber / matrix adhesion (sawdust / PP) is obtained generally by using maleated polypropylene (MAPP), which is currently not produced in Brazil. Accordingly, in the present study MAPP was produced by reactive extrusion with different amounts of dicumil peroxide and benzoyl peroxide(0,5 or 1% w/w) in the presence of maleic anhydride (0,5 or 1% w/w) and characterization of these materials were carried out through Fourier Transform Infrared spectroscopy - FTIR, melt flow index and thermal properties. The sawdust was coated with a compatibilizer or the commercial MAPP using a minimum amount of PP to allow the extrusion. Then, composites of PP/sawdust containing 20% w/w of coated sawdust and the different MAPP were prepared and characterized for mechanical (tensile, flexural and impact) and thermal properties (Differential Scanning Calorimetry-DSC and thermogravimetric analysis-TGA), chemical structure by (FTIR), Melt Flow Index (MFI), while morphology was studied using scanning electron microscope (SEM). Finally, the best composite found by this characterization was chosen to replace a composite currently used in an automotive component made of PP reinforced with talc.

Key words: Composites. Natural Fibers. Maleic Anydrid. Maleated Polypropylene. Reactive Extrusion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Esquema da reação de polimerização para formação do polipropileno ...	19
Figura 2. Estrutura da Celulose.	23
Figura 3. Possíveis comportamentos de propriedades de um material compósito em função da composição dos componentes	24
Figura 4. Esquema ilustrativo de compósitos reforçados	25
Figura 5. Parâmetros que influenciam nas propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras	26
Figura 6. Efeito da deformação ao redor da fibra na matriz sob tensão	26
Figura 7. Curvas de tensão x posição	28
Figura 8. Provável reação de esterificação e interações por pontes de hidrogênio da celulose com o polipropileno –anidrido maleico	37
Figura 9. Equipamento de Índice de Fluidez	58
Figura 10. Extrusora utilizada para a realização das extrusões	61
Figura 11. Esquema de uma injetora	63
Figura 12. Corpos de prova obtidos através da matriz de injeção, conforme normas ASTM	64
Figura 13. Curva obtida através da análise termogravimétrica (TGA) do polipropileno	68
Figura 14. Análise infra vermelho(FTIR) do polipropileno.....	68
Figura 15. Distribuição de fibras de madeira	70
Figura 16. Análise termogravimétrica da serragem	71
Figura 17. Morfologia de fibras de madeira	71
Figura 18. Extrusão reativa de polipropileno maleatado.....	72
Figura 19. Correlação entre polipropileno, os diversos polipropilenos maleatados e o índice de fluidez	73
Figura 20. FTIR das diversas amostras de PPMA fabricadas, do PP e do PPMA Comercial	76
Figura 21. Composição dos 3 níveis de revestimento das fibras, em função da quantidade de PPMA	79
Figura 22. Imagem transversal do corpo de prova de tração após ensaio	80

Figura 23. Absorção de água pelos compósitos a partir do tipo de PPMA utilizado no revestimento das fibras	82
Figura 24. Densidade dos compósitos fabricados com PPMA com quantidades diferentes de reprocessamento	83
Figura 25. Absorção de água pelos compósitos	85
Figura 26. MEV para F0C1	86
Figura 27. MEV para F1E2C2	86
Figura 28. MEV para F2R2E7C1	87
Figura 29. MEV (200x) para F4R2E2C1	87
Figura 30. MEV (200x)para F8R2E2C1	87
Figura 31. Densidade dos compósitos para diferentes quantidades de PPMA	89
Figura 32. Absorção de água pelos compósitos	90
Figura 33. Resistência à tração e a flexão para os corpos de prova para avaliação mecânica das amostras do componente automotivo.....	91
Figura 34. Módulo de elasticidade e flexão para os corpos de prova para avaliação mecânica das amostras do componente automotivo.....	91
Figura 35. Figura 35. Resistência ao impacto dos corpos de prova para aplicação no componente automotivo.....	92
Figura 36. Friso decorativo de painel de porta injetado com compósito de fibra natural e com matéria prima atual	93
Figura 37. Detalhe do lado técnico do friso decorativo de painel de porta.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do polipropileno (PP-H503)	57
Tabela 2. Denominação dos diversos PPMA's fabricados, em função de sua composição	60
Tabela 3. Designação dos compostos em função do tipo e quantidade de PPMA utilizado.....	62
Tabela 4. Composição química da serragem de Pinus	69
Tabela 5. Propriedades da fibra de madeira	70
Tabela 6. Índice de Fluidade medido das diversas amostras de PPMA e PP.....	73
Tabela 7. Dados de DSC e MFI das amostras	74
Tabela 8. Dados da TGA das amostras estudadas	75
Tabela 9. Detalhes de revestimento de fibras de madeira	78
Tabela 10. Dados de DSC das fibras revestidas	79
Tabela 11. Dados da TGA das fibras revestidas	79
Tabela 12. Dados de propriedades mecânicas de alguns compósitos	81
Tabela 13. Dados de propriedades mecânicas dos compósitos avaliados segundo o tipo de PPMA fabricado.....	84
Tabela 14. Densidade teórica e experimental dos compósitos.....	85
Tabela 15. Resistência a ruptura de tração e flexão e Módulo de elasticidade e flexão para amostras com diferentes quantidades de PPMA	88
Tabela 16. Validações realizadas a partir do componente injetado com compósito de fibra natural	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Copolímero Acrilonitrila Butadieno e Estireno
BPO	Peróxido de Benzoila
DCP	Peróxido de Dicumila
DSC	Calorímetro Diferencial de Varredura
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
HDT	Temperatura de deflexão térmica
LDPE	Polietileno linear de baixa densidade
MA	Anidrido Maleico
MDF	Medium-Density Fiberboard : placa de fibra de madeira de média densidade
MFI	Índice de Fluidez
MPS	Poliestireno Maleatado
PA-6	Poliamida 6
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PP	Polipropileno
PPMA	Polipropileno Maleatado
PS	Poliestireno
PVC	Poli(cloreto cloreto de vinila)
TGA	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVOS GERAIS	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 POLIPROPILENO	18
3.1.1 Comportamento Termo-Mecânico do Polipropileno	19
3.2 FIBRAS NATURAIS	22
3.2.1 Compósitos com Fibras Naturais.....	23
3.2.2 Fibras de Madeira – Serragem	29
3.3 COMPATIBILIZAÇÃO DE MATRIZ APOLAR E FIBRA POLAR.....	35
3.3.1 Métodos de Melhoria de Interface	36
3.3.2 Anidrido Maleico como Agente de Acomplamento	37
3.3.3 Peróxidos para Ativação da Reação Química	43
3.3.4 Extrusão Reativa para Fabricação de PPMA com Peróxidos	47
3.4 EXTRUSÃO	50
3.5 MOLDAGEM POR INJEÇÃO	54
4 MATERIAIS E MÉTODO	56
4.1 MATERIAIS	56
4.1.1 Polipropileno	56
4.1.2 Fibra de Madeira (Serragem)	57
4.1.3 Anidrido Maléico	57
4.1.4 Peróxidos Orgânicos	57
4.1.5 Polipropileno Maleatado (PPMA) Comercial	58
4.1.6 Polipropileno do componente automotivo	58
4.2 MÉTODO	58
4.2.1 Índice de Fluidéz	58
4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	59
4.2.3 Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier-FTIR	59
4.2.4 Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)	59
4.2.5 Caracterização da Serragem	59

4.2.6	Fabricação de Polipropileno Maleatado (PPMA) através de Extrusão Reativa	60
4.2.7	Caracterização Química do PPMA	61
4.2.8	Revestimento das Fibras de Madeira (Serragem)	61
4.2.9	Fabricação dos Compósitos	62
4.2.10	Injeção dos Corpos de Prova	63
4.2.11	Moldagem por compressão dos corpos de prova	64
4.2.12	Fabricação do componente automotivo	64
4.2.13	Propriedades mecânicas dos compósitos	65
4.2.13.1	Ensaio de tração	65
4.2.13.2	Ensaio de flexão	65
4.2.13.3	Ensaio de impacto	65
4.2.14	Densidade	66
4.2.15	Absorção de umidade	66
4.2.16	Análise microscópica (MEV)	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO POLIPROPILENO	67
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA SERRAGEM	69
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO PPMA	72
5.4	REVESTIMENTO DAS FIBRAS	77
5.5	AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS	80
5.6	APLICAÇÃO DE COMPÓSITO PP/SERRAGEM EM COMPONENTE AUTOMOTIVO	90
6	CONCLUSÃO	95
7	SUGESTÕES.....	96
	REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

Os reforços tipicamente usados nos plásticos, como a fibra de vidro e outros minerais, são materiais caros e pesados e provenientes de fontes não renováveis.

As fibras vegetais, tais como curauá, juta, sisal, coco, etc. têm sido muito utilizadas em compósitos poliméricos devido à abundância e ao baixo custo. As vantagens na utilização de fibras vegetais para compósitos poliméricos são a melhoria do desempenho mecânico de plásticos convencionais, a diminuição do impacto ambiental, a leveza do compósito, a reciclabilidade e o menor custo. As fibras de madeira, na forma de resíduos, também podem ser utilizadas como reforço para os plásticos aumentando sempre a sua dureza (MARKOVICH, 2001). Tratando-se de compósitos plástico-madeira, tanto o plástico quanto a madeira podem ser obtidos a partir de reciclados (ENGLISH, 2000). Existe uma tendência da indústria em função de legislações européias de utilizar materiais recicláveis e de fontes renováveis (YOUNGQUIST, 1995; JOSEPH et al., 1996, 2002; MATTOSO 1999; COLOM et al. 2003).

As fibras de madeira provenientes de resíduos da indústria madeireira são baratas e leves, vêm de fonte renovável (reflorestamento), são biodegradáveis e abundantes. Esses materiais podem apresentar bom desempenho mecânico, são facilmente moldáveis por extrusão ou injeção, têm a aparência de madeira (madeira plástica) e contribui para reduzir o impacto ambiental causado pela produção e descarte de bens de consumo.

Outro aspecto muito relevante para o desenvolvimento deste trabalho é o aproveitamento do potencial brasileiro de resíduos de madeira. A produção de madeira serrada no Brasil consome em torno de 33,5 milhões de metros cúbicos em toras, gerando aproximadamente metade desse volume em resíduos, que são descartados ou reciclados apenas parcialmente. No Brasil, são geradas 620 mil toneladas por ano de serragem. O armazenamento dos resíduos de serragem é problemático, pois há riscos de incêndio e ocupam volumes muito grandes. Além disto, as propriedades da madeira são interessantes comercialmente.

Neste trabalho serão usadas fibras de madeira de pinus, pois este material é muito abundante no Paraná. Estima-se que aproximadamente 3,15 mil empresas no Brasil utilizam pinus nos seus processos produtivos, concentrando-se nos seguintes

produtos: indústria de madeira serrada com 48 %, celulose e papel com 29 %, painéis – compensados, chapas duras e MDF– com 18 % (SERPA et al., 2004).

Fibras orgânicas naturais de recursos naturais renováveis oferecem potencial de para agir como reforço biodegradável em alternativa às fibras de vidro, de carbono e de fibras inorgânicas.

Devido à incompatibilidade da madeira, material polar, com as poliolefinas (PP, PE), materiais apolares, são necessários para promover a adesão na interface plástico-madeira no compósito para que o produto apresente boas propriedades mecânicas. Em geral, é utilizado um compatibilizante polimérico para fazer a modificação superficial da madeira (fibra) ou da matriz plástica para efetivamente haver um reforço da matriz polimérica.

Neste trabalho foi produzido um compatibilizante polimérico não disponível comercialmente no Brasil, o polipropileno maleatado (PPMA), através de extrusão reativa. Vários testes foram feitos durante a extrusão reativa de PP e anidrido maleico na presença de dois diferentes peróxidos orgânicos, em distintas concentrações.

Outra dificuldade na preparação de compósitos PP/serragem é a dificuldade de dispersão das fibras de madeira na matriz pois estas são hidrofílicas e tendem a se aglomerar na matriz hidrofóbica. Assim, em uma etapa anterior à preparação dos compósitos via extrusão, as fibras de madeira foram revestidas com o PPMA em uma tentativa de melhorar a dispersão das fibras de madeira na etapa de preparação dos compósitos e também, deixar o compatibilizante polimérico próximo às fibras em vez de disperso na matriz.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

- Preparação de polipropileno maleatado via extrusão reativa.
- Preparação de compósitos de polipropileno reforçado por fibras de pinus que apresentem bom desempenho.
- Aplicação do melhor compósito PP e fibra, em um componente de automóvel, em substituição ao material tradicional, PP com talco.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1 – Preparação otimizada dos compatibilizantes poliméricos maleatados através da extrusão reativa de polipropileno com anidrido maleico na presença de um peróxido orgânico.

2 – Caracterização dos compatibilizantes poliméricos produzidos através de FTIR (espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier) e índice de fluidez.

3 – Preparação de compósitos PP/serragem utilizando como matriz 100% de poliolefina maleatada.

4 – Preparação e caracterização de compósitos PP/serragem utilizando a 10% p/p de compatibilizante necessário.

5 – Injeção de uma peça de automóvel para avaliação de seu desempenho em relação à peça feita em PP/talco.

6 – Caracterização do componente automotivo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O maior desafio na produção de compósitos reforçados por fibras vegetais que apresentem bom desempenho mecânico é o desenvolvimento de adesão na interface fibra/matriz. Devido à incompatibilidade da madeira, material polar, com as poliolefinas (Polipropileno – PP e polietilenos-PE), materiais apolares, é necessário promover a adesão na interface plástico-madeira no compósito. É possível modificar quimicamente as fibras, a matriz e/ou utilizar agentes de acoplamento para compatibilizar o reforço vegetal com a matriz polimérica (JOSEPH et al, 1999; 1997; KURUVILLA et al, 1995; BECKERMANN e PICKERING, 2008). No entanto, esses procedimentos podem se tornar inviáveis se demandarem um tempo longo e/ou um custo alto. Atualmente no Brasil não há a produção comercial de poliolefinas maleatadas, sabidamente um compatibilizante eficiente para os compósitos poliolefinas/serragem. Vários mecanismos para a reação de modificação de fibras vegetais com polipropileno e polietileno maleatado são propostos na literatura (LEI et al, 2007; QIU; ENDO E HIROTSU, 2005). Esses polímeros modificados servem também para melhorar a dispersão das fibras hidrofílicas na matriz hidrofóbica quando usados como revestimentos do reforço antes da sua incorporação à matriz .

De acordo com Stark (1999), Stark e Rowlands (2003) o pó de madeira é a forma mais comum encontrada nas misturas com termoplásticos. A produção dos compósitos plástico-madeira normalmente envolve o processo de extrusão. As matérias-primas (plástico e madeira) são extrudados em uma extrusora, formando os granulados (YOUNGQUIST, 1995; CLEMONS, 2002).

Conforme avançam as pesquisas, melhora-se o desempenho dos compósitos plástico-madeira. No futuro deverá ser desenvolvido um produto que atenda a funções estruturais (ENGLISH, 2000). O uso das fibras naturais em compósitos está sendo feito na indústria automobilística devido a vantagens tais como redução do peso do veículo em até 40%, menor gasto em energia e de matéria prima e boas propriedades mecânicas.

Youngquist (1995), Joseph et al. (1996), Mattoso (1999), Joseph et al. (2002) e Colom et al. (2003) citam que as vantagens na utilização de fibras vegetais para compósitos poliméricos são as melhorias do desempenho mecânico de plásticos convencionais, as diminuições do impacto ambiental, a reciclabilidade e o menor

custo. A madeira tem ainda a função de aumentar a rigidez dos compósitos, além de ter um custo menor que a resina (Schut, 1999).

3.1 POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico de estrutura semicristalina do grupo das poliolefinas, de massa molar entre 80.000 e 500.000 g/mol, com densidade em torno de 0,90 g/cm³ e índice de refração igual a 1,49.

O PP é branco e opaco, sendo de baixo custo, de elevada resistência química a solventes e grande versatilidade (Bonelli et al., 2001), normalmente utilizado em aplicações como embalagens, sacaria, carpetes, seringas de injeção descartáveis, peças automotivas (Guerrica-Echevarria et al., 1998), carcaças de eletrodomésticos; brinquedos; tubos para cargas de caneta esferográficas; bocal de pistolas para aplicação de aerossóis; material hospitalar (Mano, 1985; Mano, 1996).

Poliolefinas monosubstituídas como o PP contêm uma série de carbonos assimétricos ao longo da cadeia. Quando os radicais (CH₃) da cadeia principal estão posicionados em apenas um dos lados da cadeia principal, o PP é denominado isotático, quando estes radicais estão dispostos de forma alternada, o PP é denominado sindiotático, e quando não há nenhuma configuração periódica, tem-se o PP atático.

A versatilidade do PP é originada em grande parte à disponibilidade de sistemas catalíticos que permitem a produção do polímero sob medida. Com o advento dos catalisadores metallocênicos de sítio único foi possível a síntese em grande escala de PP sindiotático, elastômero, com estreita distribuição de massa molar, maior cristalinidade, entre outras características. No Brasil, o PP normalmente comercializado é o isotático, sintetizado 14, na Bahia, São Paulo, Rio Grande do Sul e Rio de Janeiro através dos sistemas catalíticos Ziegler-Natta de segunda, terceira ou quarta geração. O PP isotático é preparado a partir do monômero propileno em reação de poliadição (Figura 1) com catalisador (trietilalumínio + TiCl₃), por exemplo.

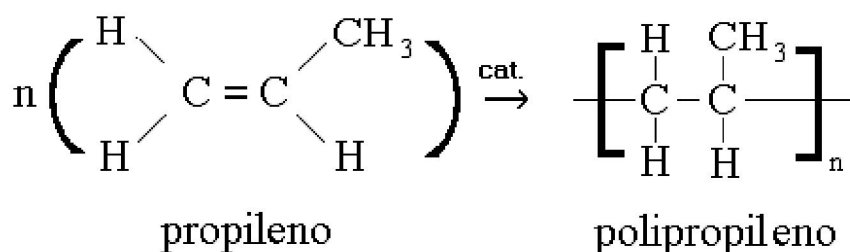


Figura 1 - Esquema da reação de polimerização para formação do polipropileno

3.1.1 Comportamento Termo-Mecânico do Polipropileno

O comportamento mecânico dos polímeros depende da sua mobilidade molecular, ou seja, da sua estrutura, e das condições de ensaio. As propriedades de polímeros amorfos, por exemplo, são altamente dependentes do grau de restrição de mobilidade das macromoléculas. O PP isotático é um polímero com alta cristalinidade e apresenta boas propriedades mecânicas para aplicações gerais.

As propriedades de polímeros semi-cristalinos como o PP são basicamente determinadas pela morfologia cristalina desenvolvida durante a moldagem. Os fatores que mais influenciam na cristalinidade do polímero são fixadas durante a síntese. Assim, a massa molar e sua distribuição, a regularidade da cadeia (estereorregularidade) e a morfologia do PP são ditados durante a síntese, embora o processamento possa causar mudanças de propriedades relativas à mudanças na cristalização do material podem ser atribuídas ao fenômeno da pós-cristalização. As regiões semi-cristalinas do PP são ligadas pelas regiões amorfas e influenciam fortemente as propriedades mecânicas. Processos de recristalização à temperaturas acima de 80°C influenciam a temperatura de deflexão térmica (Heat Deflection Temperature - HDT), a resistência ao impacto, densidade e módulo (Fiebig et al., 1999).

A classificação de polímeros apenas pelo perfil das curvas tensão *versus* deformação se torna ambígua ao considerarmos o caráter viscoelástico dos polímeros. Na avaliação das propriedades mecânicas de polímeros é importante conhecer os efeitos da variação da temperatura ou do tempo de ensaio para um determinado material. Outros fatores, como tipo de esforço, geometria do corpo de prova e fatores ambientais, podem também favorecer o comportamento frágil ou dúctil de polímeros (Gahleitner, 2001; Goddard et al., 2001). Por estes motivos, ligados à maior complexidade inerente aos materiais poliméricos, os mecanismos de

fratura normalmente descritos para os metais não podem ser diretamente aplicados aos polímeros (Tobolsky e Mark, 1971)

As propriedades mecânicas típicas do polipropileno, conforme citadas por Kausch (1987), incluem um módulo de Young entre 1,25 e 2,40 GPa e resistência de 33 MPa. No entanto, estes valores podem ser alterados devido às características do polipropileno específico e suas condições de processamento. Kalay e Bevis (1997), variando os parâmetros tempo (0,4 a 1 s), temperatura do fundido (205 a 240°C) e pressão de injeção (100 a 160 bar) em moldagens com o PP, alcançaram variações de módulo (2100 a 2600 MPa) e resistência à tração (38 a 55 MPa) significativas.

Polipropileno (PP) foi o polímero termoplástico utilizado no presente trabalho, sendo um polímero semi-cristalino com diversas aplicações industriais pelo baixo custo, boa resistência mecânica e maior facilidade de produção.

Vários polímeros estão sendo usados como matrizes em compósitos reforçados com fibras naturais. Os mais comuns são os termofixos tais como poliésteres, epóxi e fenólicos, e os termoplásticos como o polietileno e o polipropileno (OKSMAN, et. al, 1998). O uso de termoplásticos como a matriz no lugar de termorrígidos proporciona facilidade na reciclagem do produto. Embora os termoplásticos tenham suas limitações, devido à baixa resistência à fluência e baixa temperatura de deflexão térmica, estes materiais apresentam vantagens quanto ao processamento e não produzem emissões de voláteis associadas com formaldeído (CORREA et. al., 2003).

Também alguns estudos utilizando matrizes termoplásticas semicristalinas têm mostrado que além do ancoramento químico produzido pela reação de esterificação, a carga ou fibra pode atuar ainda como nucleante da matriz termoplástica, podendo, em alguns casos, ser observado o fenômeno de transcristalização na interface fibra/matriz. (JOSEPH et al., 2002; HWANG et al., 1999).

Em seus estudos de fibra de Kenaf com PP, Sanadi et al.(1999) utilizou um homopolímero com índice de fluidez (IF) de 12g/10min e para a injeção utilizou um PP com IF superior; 36,5 g/10min. Os compósitos foram feitos em um misturador com tempo de permanência de 2 minutos. Para as misturas com Kenaf utilizou-se 3% de PPMA. Variou a quantidade de fibra de 20 a 60%. A melhor resistência à tração e à flexão e o módulo de elasticidade e flexão foi obtida com 60% de fibra. Para impacto o melhor resultado foi com 50% de carga.

Em estudos visando a análise das propriedades entre fibras de madeira e talco, English et al. (1997) utilizaram homopolímero com IF = 36,5 g/10min e um copolímero de IF=22 g/10min. O estudo mostrou que não houve diferença na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para homopolímero ou copolímero. Ambos apresentaram vazios na superfície com boa distribuição e ligação das fibras com a matriz. Para as propriedades de Tração e Flexão (Resistência, Módulo e % alongamento) o Homopolímero teve resultados bem superiores com a utilização das fibras de madeira que o Copolímero, mostrando que o mesmo é um material adequado para servir de matriz em um compósito PP/serragem. Em relação a temperatura de deflexão térmica o homopolímero c/ 40% de fibra teve os mesmos valores que o copolímero c/ 20% de fibra, sendo estes aos níveis do compósito com talco.

Kom et al.(2007) em avaliação para identificar o efeito de tipos de PPMA nas propriedades de adesão de fibras de madeira e casca de arroz, utilizaram PP com MFI=1,7 g/10min. Os autores identificam que utilizando PPMA com pouca quantidade de MA (0,5%) não se tem ligação suficiente com a matriz de PP e muita (1,2%) não permite que o agente faça a ligação na interface entre o PP e o próprio PPMA. Nas propriedades mecânicas comprovou-se a melhoria com a utilização de agente de acoplamento (PPMA) em relação à não utilização. O compósito que teve os melhores resultados, foi o que continha 1,2% de MA no PPMA.

Beckermann et al.(2008) estudaram o efeito de fibras de cânhamo tratadas com Hidróxido de sódio (NaOH) e sulfito de sódio (Na₂SO₃) nos compósitos de polipropileno e polipropileno com PPMA. Utilizaram PP copolímero com densidade de 0,9g/cm³ e MFI 13g/10min com processos de extrusão e posterior injeção. Concluíram que o melhor compósito, que teve aumentos significativos em tensão de ruptura e módulo, foi o composto com 40% de fibra tratada e 4% de PPMA,

Luz et al.(2007) utilizaram PP H503 (Homopolímero) com fibras de bagaço de cana e madeira, devido ao mesmo ser um polímero semi-cristalino e um importante termoplástico de engenharia com variada aplicação industrial. As propriedades mecânicas mostraram que não houve uma boa adesão entre fibra e matriz, bem como alguns vazios foram identificados e má distribuição das fibras. Não se utilizou nenhum tipo de agente de acoplamento.

Conforme Clemons (2002), devido ao limite de estabilização térmica da madeira, e como somente termoplásticos podem ser fundidos e processados a

temperaturas abaixo de 200°C, estes estão sendo comumente utilizados como matriz em compósitos plástico/madeira. As principais matrizes e suas aplicações são: polietileno (PE) em construção civil, polipropileno (PP) no ramo automotivo e produtos de consumo, poli(cloreto cloreto de vinila) (PVC) em janelas e decks, Poliestireno (PS) e copolímero de acrilonitrila butadieno e estireno(ABS).

A utilização de plásticos nos automóveis e de embalagens está crescendo muito nos últimos anos. Os engenheiros estão empenhados em fazer componentes mais leves e mais fortes, e mais baratos. Isto pode ser obtida por boa engenharia (isto é, uma parte design) e pela adoção de materiais que inerentemente podem oferecer o melhor desempenho para a aplicação.

3.2 FIBRAS NATURAIS

As fibras naturais são aquelas encontradas na natureza e usadas “*in natura*” ou mesmo após certo grau de beneficiamento. Elas podem ser de origem mineral, vegetal ou animal. Dentre estas fibras, as vegetais têm conseguido ampliar, de forma significativa, suas aplicações nos mais diversos setores da indústria (MORASSI, 1994). As fibras vegetais podem ser agrupadas em (GEORGE et al, 2001):

- Fibras de caule – juta, banana, linho, cânhamo, kenaf, rami, malva, serragem
- Fibras de folha – abacaxi, sisal, henequem, caroá
- Fibra de fruto ou semente – algodão, mamona, coco

As fibras vegetais são chamadas de lignocelulósicas por terem constituição básica de celulose (Figura 2) hemicelulose e lignina. Estes constituintes são polímeros naturais, de forma que a fibra pode ser considerada como um polímero celulósico termofixo disperso numa matriz termoplástica constituída pela lignina e hemicelulose (SAHEB, 1999).

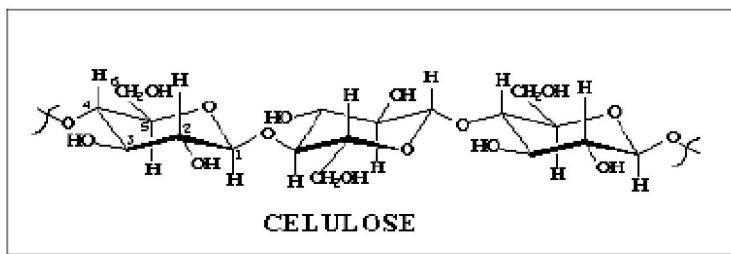


Figura 2 - Estrutura da Celulose.

KARMAKER et. al. (1996) observaram melhora de propriedades mecânicas em tração e flexão em compósitos de polipropileno com fibras curtas de juta. A resistência à flexão do polipropileno puro aumenta com adição de 50% em massa de fibras de juta.

3.2.1 Compósitos Com Fibras Naturais

Compósitos poliméricos (também denominados plásticos reforçados) são materiais formados por uma fase matriz de material polimérica e uma fase reforçadora (fase descontínua, normalmente uma fibra). Entre as vantagens dos compósitos poliméricos estão: baixo peso, resistência à corrosão e a temperaturas elevadas e ótimas propriedades mecânicas, quando comparados aos materiais convencionais de engenharia (AGARWAL, 1990).

No projeto de materiais compósitos combinam-se vários materiais com o objetivo de produzir uma nova geração de materiais com características especiais. O desempenho dos compósitos é fortemente influenciado pelas propriedades dos seus materiais constituintes, sua distribuição, fração volumétrica e interação entre eles. Tais propriedades podem ser aditivas ou os componentes podem interagir em sinergismo, levando à obtenção de propriedades do compósito que não podem ser medidas pela simples soma das frações volumétricas. A Figura 3 apresenta os possíveis comportamentos de propriedades de um material compósito em função da concentração dos componentes.



Fonte: Conteúdo disciplina de polímeros, Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, USP, pg 5.

Figura 3 - Possíveis comportamentos de propriedades de um material compósito em função da composição dos componentes

a) Aditividade: Ao se adicionar uma carga a um polímero, com o objetivo de formar um material compósito bifásico, a primeira idéia é de que as propriedades do novo material formado sejam intermediárias entre as propriedades dos dois componentes. Esse comportamento previsto para a propriedade de um compósito é denominado de regra das misturas ou princípio da aditividade. A equação geral descrita pela regras da mistura é dada pela equação abaixo:

$$P = P_a V_a + P_b V_b$$

Onde:

- P é a propriedade em estudo.
- Os índices a e b referem-se aos dois componentes e
- V é a fração volumétrica.

b) Incompatibilidade: Um sistema incompatível é aquele cujas propriedades estão bem abaixo das propriedades esperadas pela regra da mistura. A mistura produz um compósito com características inferiores aos dos componentes individuais.

c) Sinergismo: é a base para o entendimento de compósitos. O sinergismo de um compósito é atingido quando se consegue propriedades superiores às propriedades esperadas pela regra da mistura. A obtenção desse comportamento é bastante desejada. Entretanto, não é uma tarefa muito fácil. Os compósitos poliméricos estruturais geralmente utilizam fibras sintéticas ou naturais, como agentes de reforço. O reforço fibroso caracteriza-se pelo seu comprimento ser muito maior do que a dimensão da sua seção transversal (diâmetro). Entretanto, esta relação do

comprimento com o diâmetro(L/D), conhecida como razão de aspecto pode variar consideravelmente.

As fibras podem ser contínuas ou descontínuas, alinhadas ou com distribuição aleatória, podendo ser obtidas em uma variedade de formas, conforme esquema ilustrativo da Figura 4.

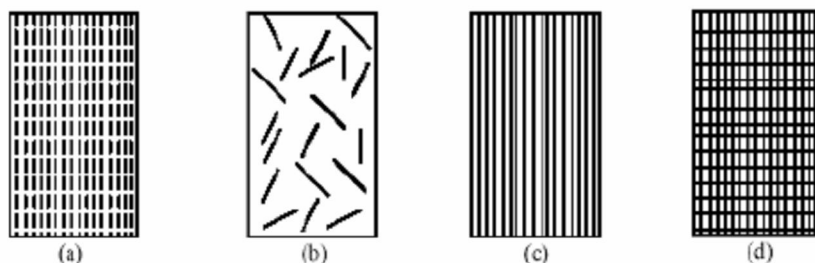
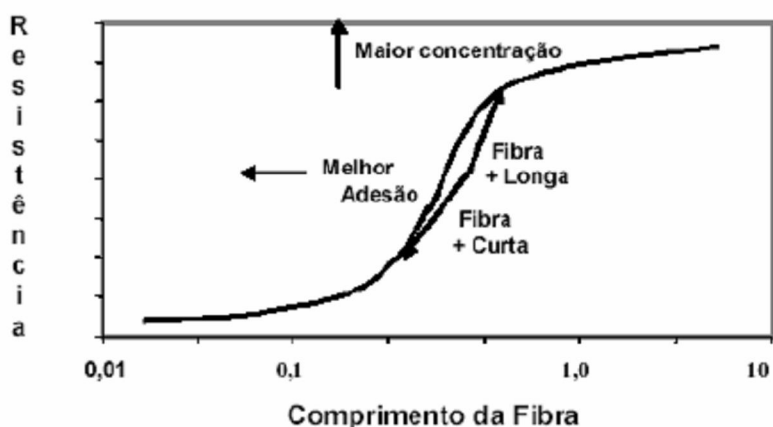


Figura 4 - Esquema ilustrativo de compósitos reforçados: (a) por fibras descontínuas unidirecionais, (b) por fibras descontínuas aleatórias, (c) por fibras contínuas unidirecionais e (d) por fibras contínuas e bidirecionais.

As propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras dependem de alguns fatores, tais como:

- orientação das fibras,
- comprimento,
- distribuição,
- interação matriz/fibra,
- fração volumétrica dos componentes da mistura e,
- composição química da matriz e das fibras.

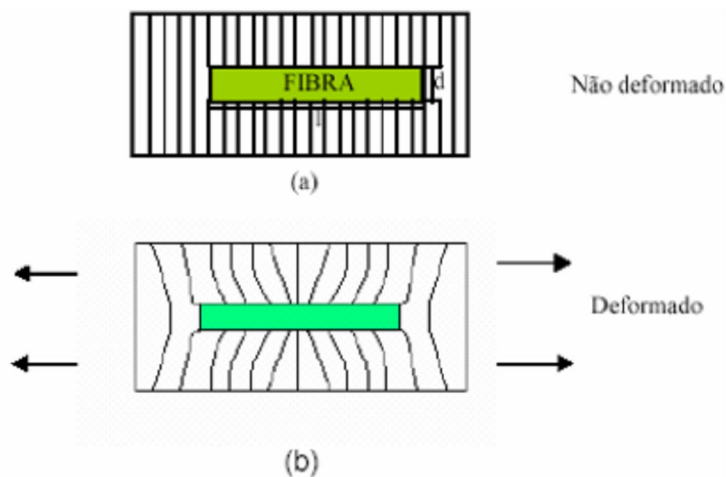
A influência destes parâmetros sobre as propriedades mecânicas finais dos materiais compósitos está representada na Figura 5. Os polímeros reforçados por fibras contínuas constituem os de melhor desempenho mecânico. As propriedades destes compósitos são altamente anisotrópicas, isto é, apresentam alta rigidez e resistência à tração na direção das fibras, se o material for injetado, porém com baixo desempenho mecânico sob tração na direção transversal às mesmas, e neste caso a sua resistência é controlada pelas propriedades da matriz.



Fonte: Conteúdo disciplina de polímeros, Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, USP, pg 8.

Figura 5 - Parâmetros que influenciam nas propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras.

Os compósitos com fibras descontínuas apresentam menor eficiência de reforço do que as fibras contínuas, entretanto, estes materiais oferecem maior facilidade de processamento e menor custo. Nos compósitos com fibras descontínuas o carregamento na fibra é função de seu comprimento, sendo que seus extremos são pontos concentradores de tensão, conforme pode ser observada na Figura 6.



Fonte: Conteúdo disciplina de polímeros, pg 9.

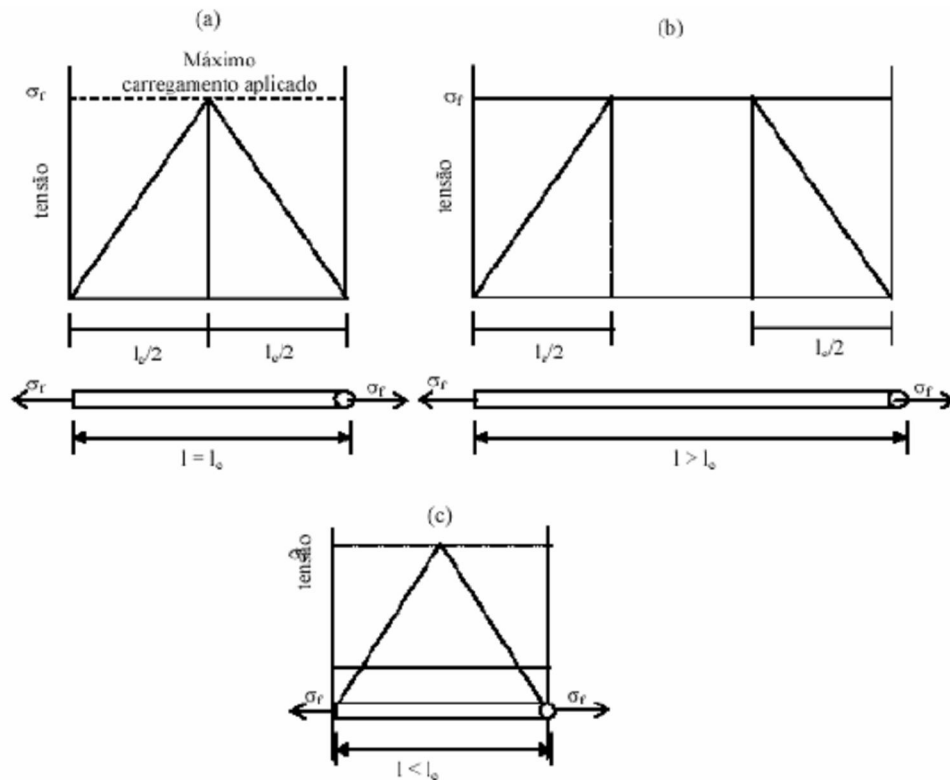
Figura 6 - Efeito da deformação ao redor da fibra na matriz sob tensão: fibra descontínua sem deformação (a) e deformada (b).

O comprimento das fibras pode alterar significativamente o desempenho mecânico, bem como outras propriedades do compósito. CALLISTER (2002) define o comprimento crítico da fibra (l_c) como sendo o comprimento mínimo que a fibra

deve possuir, por um dado diâmetro, para que esta atue como carga de reforço. O comprimento crítico (l_c), depende do diâmetro da fibra (d) e do limite de resistência à tração (σ_f), bem como da força da ligação entre a fibra e a matriz (T_c), conforme a equação abaixo :

$$l_c = \frac{\sigma_f \times d}{2 T_c}$$

Para comprimento da fibra igual a l_c , tem-se o nível de tensão aplicada na peça totalmente transmitida para a fibra, localizando o máximo de carregamento na sua parte central, conforme mostrado na Figura 7 (a). Com o aumento do comprimento da fibra, isto é, $l > l_c$, a eficiência do reforço aumenta, com máximo carregamento se distribuindo ao longo da fibra (Figura 7 (b)). Já os componentes com fibras abaixo do comprimento crítico ($l < l_c$) apresentam deformações na matriz ao redor das fibras, de modo que não há transferência efetiva da tensão e conseqüentemente resulta numa baixa eficiência de reforço por parte da fibra (Figura 7 (c)). Se o comprimento da fibra for muito menor a l_c , esta se comportará como carga de reforço particulado. As fibras contínuas apresentam comprimentos muito maiores do que l_c , (normalmente $l > 15.l_c$).



Fonte: Conteúdo disciplina de polímeros, Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, USP, pg 5.

Figura 7 - Curvas de tensão x posição quando o comprimento da fibra é: (a) igual ao comprimento crítico, (b) maior do que o comprimento crítico e (c) menor do que o comprimento crítico para um compósito reforçado com fibras que esteja submetido a uma tensão de tração igual ao limite de resistência à tração da fibra.

Atualmente, compósitos poliméricos contendo fibras naturais têm recebido grande atenção por parte de pesquisadores e da indústria. As fibras naturais são resistentes, abundantes, não-tóxicas, de baixo custo e provêm de fontes renováveis de matéria prima, podendo servir como um ótimo agente de reforço para os polímeros.

Dentre as fibras naturais, destaca-se a serragem, quem vem apresentando aumento na aplicação, devido ao crescente interesse da indústria de produtos ecologicamente corretos; devido à tendência pela substituição de fibras sintéticas pelas fibras naturais; à busca de novas aplicações através do entendimento da correlação entre estrutura e propriedades dos compósitos e à redução de custo devido ao baixo preço desta fibra (MARKOVICH et. al., 2001; SANADI et. al., 1997).

A gravidade específica(densidade) da fibra de vidro é praticamente o dobro da madeira, ou seja, os compósitos reforçados por fibras de madeira são muito mais

leves que os reforçados por fibras de vidro. No entanto, a madeira ocupa o dobro do volume no polímero e pode ser difícil sua dispersão na matriz (English et al., 1997)

Um estudo de Gassan et al (2000) que utilizou compósito de polipropileno (homopolímero com MFI de 7,4 cm³/10min) e fibra de juta (com e sem tratamento de MA), concluiu que com a melhoria na interface entre a matriz e o reforço, a resistência a carregamento dinâmico aumentou. Avaliou também que utilizando 22%, 34% e 39% p/p de fibra no compósito final a capacidade de carregamento específico reduziu com o aumento de reforço no compósito.

3.2.2 Fibras De Madeira – Serragem

A produção de madeira serrada no Brasil consome em torno de 33,5 milhões de metros cúbicos em toras, gerando aproximadamente metade desse volume em resíduos, que são descartados ou reciclados apenas parcialmente. A parte aproveitada dos resíduos é formada por costaneiras (tábua de qualidade inferior) e cavacos maiores (Wander, 2001).

A serragem, os cavacos menores e as cascas são resíduos geralmente queimados ou descartados no ambiente, provocando poluição do solo, ar e água (Cardoso, 2004).

Tais problemas tende a se agravar pelo aumento projetado da produção de madeira serrada, já que atualmente diversas empresas florestais estão envolvidas no manejo de povoamento de eucalipto, com vista ao seu uso múltiplo. Além dos aspectos da poluição, há o lado econômico, pois apenas a metade da madeira produzida em ciclos de 15 a 20 anos ou mais é efetivamente utilizada, jogando-se fora a outra metade.

Estudos mostram que a perda econômica, considerando apenas o potencial energético do resíduo gerado em forma de serragem, pode chegar a US\$ 11,9 por metro cúbico de madeira serrada. A preocupação com a serragem e as cascas deve-se ao fato de que estes são resíduos com maiores dificuldade de utilização. Já as costaneiras e aparas maiores podem ser consumidas por panificadoras, olarias ou mesmo na produção de pequenos objetos. Utilizando esse mesmo cálculo, estima-se que numa serraria de porte médio, por exemplo, destinada a produzir 2.000 metros cúbicos de madeira serrada de eucalipto por mês, poderiam ser obtidas 78 toneladas de serragem e 132 toneladas de casca (Wander, 2001).

English et al.(1997) mostraram em seus estudos de redução de peso comparando-se fibras de madeira versus fibras minerais em reforços de compósitos com polipropileno, que para cada propriedade necessitada, tem-se um melhor reforço a aplicar. A fibra de vidro é indicada para aplicações com necessidade de elevado módulo de elasticidade e resistência à tração, sem levar em conta o custo e peso que neste caso é maior. O talco junto com as fibras de madeira mostraram-se similares nas propriedades, com destaque no baixo peso específico, mas com penalização na resistência ao impacto. As comparações foram feitas com peso igual e aproximadamente igual volume de cargas. A análise foi realizada levando em conta os dois fatores, pois enquanto a densidade da maior parte dos minerais é de cerca de 2,7 a 2,8 g/m³ e da fibra de vidro é de 2,5 g/m³, a da madeira, chega a aproximadamente 1,3 a 1,4 g/m³. Consequentemente, o mesmo peso de fibra de madeira ocupará o dobro do volume no compósito, se comparado às fibras minerais ao mesmo peso.

Com a exaustão das suas reservas naturais de essências florestais madeireiras, as regiões sul e sudeste do Brasil passaram a utilizar espécies alternativas, dentre as quais se destacam as do gênero Pinus, normalmente o Pinus taeda e Pinus elliottii. O pinus é utilizado em grande escala tanto pelas indústrias madeireiras, quanto pelas de celulose e papel. Estima-se que aproximadamente 3,15 mil empresas no Brasil utilizam pinus nos seus processos produtivos, concentrando-se nos seguintes produtos: indústria de madeira serrada com 48 %, celulose, papel com 29 % e painéis com 18 %. O conhecimento das propriedades de cada madeira, é importante do ponto de vista da sua melhor utilização. As propriedades da madeira variam em função de cada espécie. Existem ainda variações entre árvores de uma mesma espécie, afetadas, principalmente, por fatores genéticos e ambientais. Ocorrem também variações influenciadas pelo sistema de manejo adotado. Em relação à posição na árvore, as propriedades podem variar tanto no sentido medula-casca (radial), quanto no sentido base-copa (longitudinal). As variações mais importantes são as que ocorrem no sentido medula-casca, associadas, às vezes, com outras no sentido da altura da árvore (SERPA et al., 2004).

Em relação a contração volumétrica, as madeiras de todas as espécies sofrem alguma modificação em suas dimensões quando seu teor de umidade é alterado. Essas variações dimensionais ocorrem quando há flutuação na umidade da

madeira abaixo da umidade de saturação das fibras, isto é, abaixo de 30%, teor de umidade normalmente observado na madeira em uso. A madeira incha e contrai diferencialmente segundo os sentidos de crescimento radial, tangencial e longitudinal, podendo acarretar defeitos durante a secagem e acondicionamento, tais como torções, rachaduras, empenos e abaulamentos. A contração volumétrica total é obtida quando a madeira verde é seca até 0% de umidade (Serpa et al., 2004).

A umidade final da madeira deve ser compatível com o ambiente onde ela será usinada e/ou utilizada. A contração varia em relação à posição na árvore. Na madeira juvenil, a contração é maior próximo à medula e diminui rapidamente no sentido medula-casca, durante a fase de crescimento juvenil. Na madeira madura normal, tanto de coníferas como de folhosas, as contrações transversais e volumétricas estão diretamente relacionadas com a densidade, o comprimento das fibras, o ângulo microfibrilar das paredes celulares e o teor de extrativos presentes no cerne; entretanto, o cerne que contém maior teor de extrativos contrai menos que o alburno. A redução da contração ocorre quando moléculas pequenas de extrativos penetram nos espaços internos na parede celular e ocupam os sítios até então disponíveis para adsorção de água. Para fins comparativos com outras espécies produtoras de madeira, tem-se os seguintes valores de contração volumétrica total: para cedro, 11,2% a 15,3%; para pinheiro brasileiro, 11,8% a 15,0%; para peroba rosa, 12,2% a 14,1%; e para sucupira, 15,3% a 15,7%). Em relação à resistência à flexão estática, a exemplo do que já foi comentado anteriormente, o material obtido da parte mais central da tora deve ser destinado a finalidades menos exigentes também em termos de resistência à flexão. Igualmente, árvores mais velhas tenderão a produzir maior volume de madeira com maior resistência à flexão (Serpa et al., 2004).

Para resistência à compressão paralela às fibras, igualmente ao comentado no item anterior, basicamente os mesmos conceitos podem ser considerados para obtenção de madeiras com maior resistência à compressão, como seleção das peças desdobradas, desdobro seletivo de madeira juvenil e madeira madura, e colheita de árvores mais velhas. (SERPA et al., 2004).

Um fator importante a ser levado em conta nos estudos com fibras naturais é a caracterização e classificação das mesmas, com relação a suas dimensões. A unidade utilizada é “mesh”, que é determinado a partir de um sistema de peneiramento com dimensões de malhas correspondentes. Por exemplo, uma

peneira "mesh 10" tem abertura de 1,7 mm. Abaixo alguns exemplos de dimensões de partículas e seus mesh correspondentes: $710\mu\text{m}$ = mesh 22; $335\mu\text{m}$ = mesh 44 ; $250\mu\text{m}$ = mesh 60 ; $180\mu\text{m}$ = mesh 85 ; $125\mu\text{m}$ = mesh 120 (Yahoo, 2009).

Sanadi et al. (1999) estudaram as propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de PP com fibras de kenaf. Utilizaram em seus estudos fibras de madeira mesh 30 ou 40 mesh para comparação do efeito do tamanho de fibra de Kenaf em compósitos com 40% p/p. Os efeitos do tamanho das partículas e a distância entre partículas podem influenciar a morfologia e por conseqüência as respostas mecânicas do sistema. Também cita que a escolha das fibra para aplicação com plásticos depende da disponibilidade da mesma na região, por isso foi utilizado Kenaf em função da fácil comercialização nos EUA.

Estudos realizados por English et al.(1997), visando a comparação da aplicação de fibra de madeira versus fibra mineral nos compósitos destinados a fabricação de embalagens, trabalharam com fibras de pinus com mesh 40, reaproveitadas da construção civil. As performances para resistência a tensão, flexão e módulo de elasticidade foram similares às obtidas com o talco, exceto para a resistência ao impacto que foi inferior.

Mishra et al.(2000) realizaram estudos onde foram utilizadas porcentagem de 40 a 55% de fibras de banana, sisal e cânhamo. O módulo de Young teve o melhor resultado com 45 e 50% de fibra. Para resistência a tração, o compósito sem anidrido maleico (MA) teve melhor resultado que com MA, com 45% de fibras. O módulo de flexão foi melhor com compósitos com MA e a porcentagem de fibra chega a 50%, após este valor, o módulo foi reduzido. A resistência a flexão sem MA teve melhores resultados com 50% de fibra, mas para os compósitos com MA, os melhores resultados foram para compósitos com 55% de fibra. A utilização de MA gerou melhores resultados de tensão de flexão p/ 40%, 55% e 60% de fibra, com exceção para 50%, onde o compósito sem MA teve melhor resultado. A porcentagem de fibra ideal ficou em 50%.

Conforme Woodhams et al. (1984), as fibras de madeira não são abrasivas como as fibras de vidro. A adição de porcentagem maiores de 50% de fibra, gerou problemas na injeção. Com 40% de fibra, os estudos apresentaram melhor resultado em resistência à tração, enquanto para flexão, o melhor resultado foi obtido com 50% de fibra. A resistência ao impacto Izod teve menores resultados com a adição das fibras.

Em estudos de Correa et al. (2003) as características nas propriedades mecânicas foram avaliadas, onde o principal ganho ocorreu na rigidez, como é de se esperar para um compósito plástico/madeira. Foram utilizados 3 tipos de serragem com 8% de umidade. Com a inclusão de 20% em peso de fibra, gerou-se um aumento de 80% no módulo de flexão. Compósitos com fibras maiores tiveram maior resistência mecânica e rigidez, também tiveram menor escurecimento. Conclui-se como vantajosa a utilização de fibra de madeira em compostos poliméricos, onde também tem-se a vantagem na redução da temperatura de processamento. Os autores recomendaram a pré secagem da madeira.

Luz et al. (2007) utilizaram nos estudos com bagaço de cana de açúcar, as quantidades de fibra 8,7% e 10%. Também 10% de bagaço de cana tratado com cloreto de benzila foi avaliado. Os autores compararam compósitos com 20% de fibras de madeira, mesh 20 e também com 6,7% de celulose do bagaço. Em relação ao processo de fabricação, avaliaram o processo de moldagem por compressão e por injeção. Foram utilizadas 5 amostras para cada tipo de material e concluíram que para a resistência a tração, houve uma perda de 31% com a utilização de 5% de fibra no compósito. Já o módulo de elasticidade ficou praticamente o mesmo sem muita mudança. Os valores para os ensaios de flexão tiveram a mesma conclusão. Com a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) constataram que os vazios e as não homogeneidades dos materiais penalizaram as propriedades mecânicas.

Nos estudos com fibras de cânhamo, Beckermann et al. (2008), realizaram a secagem com temperatura de 80°C por 24hs com utilização na proporção de 40% em peso do total do compósito. Utilizaram fibras tratadas (NaOH e NaOH/Na₂SO₃) e não tratadas e obtiveram melhorias na resistência a tração (20%), no módulo de elasticidade (30%), na separação das fibras, na estabilidade térmica entre outras. O melhor compósito foi o com 40% p/p de fibras tratadas com NaOH/Na₂SO₃ e 4% p/p de polipropileno maleatado (PPMA).

Cui et al. (2008) mostraram em seus estudos de fabricação e modificação de compósitos de plástico reciclado com fibras de madeira, as propriedades mecânicas para 3 tipos de tratamentos de fibras, variações nas quantidades de fibra e dimensões de fibras. Foram separadas fibras pelo método de peneiração em 4 diferentes dimensões (75 µm, 225 µm, 450 µm, e 900 µm). Secaram-se as mesmas a 105 °C por 24hs. A umidade ficou em 3%. Utilizaram de 10 até 50% de

porcentagem de fibra em peso, estudando os resultados a cada acréscimo de 10% de fibra. Os melhores resultados de resistência a flexão ocorreram com 50% de fibra. Os estudos também avaliaram o efeito na resistência a flexão com a utilização de dimensões diferentes de fibra de madeira. Os compósito com fibras com dimensões de 75 μm tiveram os melhores resultados para cada porcentagem de fibra contida no mesmo. Para o módulo de flexão foram encontrados as mesmas tendências, sendo que para este caso, a evolução ocorreu de forma linear. Nos ensaios para verificar a resistência ao impacto, constatou-se uma diminuição a cada aumento da porcentagem de fibra. Isto pode ser explicado pelo fato de que a presença de fibra de madeira na superfície da matriz pode causar trincas iniciais, levando a falha. As extremidades das fibras agem como entalhes de madeira, que geram grande estresse quando carregado com concentrações que poderiam dar início a micro fissuras na matriz dúctil de PEAD. Com relação a dimensões das fibras, as que tiveram melhores resultados foram as de 75 μm .

Segundo Clemons (2002), das fibras mais utilizadas na indústria moveleira/automobilística, estão o pinus e carvalho, classificadas em fibras curtas, com dimensões variando de 10 a 80 mesh, em média na proporção de 50% p/p no compósito final.

Santos et al. (2007) avaliaram o uso de fibras de Curauá em matriz de poliamida-6 com o objetivo de substituição da fibra de vidro. Conteúdo de 20, 30 ou 40% em peso de fibras foram avaliados, bem como por classificação de fibras em curtas e longas. As mesmas foram tratadas com plasma de nitrogênio ou lavadas com Solução de NaOH, para melhorar a sua adesão ao PA-6. As amostras com 20% em peso de fibras curtas ou longas, com ou sem pré-tratamento, foram fabricadas por dois processos diferentes: via extrusão de dupla rosca e via misturador c/ 2 pás. Nos ensaios de tração, os compósitos com 20% e 30% de fibra curta tiveram o melhor resultado para a resistência a tração, sem considerar o PA-6 sem nenhum reforço. Já o maior módulo foi obtido com o compósito com 40% de fibra longa. Também concluíram com o estudo que não ocorre mudanças nos resultados finais (resistências mecânicas e adesão fibra/matriz) quando não há o processo de secagem das fibras e do PA-6. Isto é importante pois reduz o custo para fabricação do compósito. Nos testes de absorção de água, compósitos com curauá absorveram mais água que compósitos com fibra de vidro. Estes resultados com compósitos de Curauá permitiram substituir PA-6 carregados com talco, especialmente quando

rigidez não é tão crítica como resistência mecânica. Uma outra informação obtida na comparação com compósitos com 20 % p/p de fibra de vidro e amostras reforçada com 20 % p/p de curauá, mostraram propriedades mecânicas de 18% a 27% mais baixas. Embora os resultados das propriedades mecânicas ficaram abaixo dos com fibras de vidro, concluiu-se que é possível a substituição de fibras de vidro em aplicações não críticas tendo em vista que as fibras de vidro são mais caras, abrasivas aos equipamentos e frágeis.

3.3 COMPATIBILIZAÇÃO DE MATRIZ APOLAR E FIBRA POLAR

A combinação de material lignocelulósico com a matriz de polipropileno pode apresentar um grande problema: a incompatibilidade entre as fibras hidrofílicas, polares e a matriz hidrofóbica e não-polar. A possível solução para este problema tem sido estudada através da modificação química das fibras com a presença de grupos hidroxila, muito reativo e suscetível de reações químicas. Grupos não-polares podem ser inseridos nas fibras, resultando em características hidrofóbicas compatíveis com matrizes termoplásticas. Outras alternativas para melhorar a compatibilidade entre a fibra e a matriz é o de modificar a matriz, por exemplo, através da utilização de anidrido maleico.

O efeito da incorporação de fibras naturais, como kenaf, sisal, juta, algodão e madeira, e sua compatibilização com o polipropileno tem sido objeto de estudos extensivos. Esse grande interesse está baseado no fato de que a incorporação de fibras naturais (caráter polar da celulose) em termoplásticos poliolefinicos (caráter apolar) requerer a compatibilização do sistema através da incorporação dos chamados agentes de acoplamento ou da promoção de adesão interfacial (SANADI et al.,1997). Alguns critérios básicos devem ser seguidos na escolha de um agente de acoplamento para promover uma melhor adesão interfacial entre a fibra natural celulósica e a matriz polimérica poliolefínica:

- o compatibilizante ou agente de acoplamento, em contato com a superfície da matriz deve interagir fortemente com as fibras através de ligações covalentes ou interações secundárias do tipo ácido-base ou pontes de hidrogênio. Isto implica que uma quantidade suficiente de grupos funcionais deve estar presente no agente de acoplamento que possibilite a reação com as hidroxilas da celulose.

- o agente de acoplamento deve possuir cadeias suficientemente longas de alta massa molecular que permitam a formação de emaranhamentos moleculares com a matriz polimérica na interfase através de ancoramento mecânico.

(KAZAYAWOKO et al., 1999; COUTINHO & COSTA, 1999; CORREA et al., 2003)

Jo et al. (1996) em seus estudos que utilizaram MA para grafitar o PS, mostraram que embora o conteúdo do MA foi muito menos do que 1% em peso, uma significativa mudança na morfologia e propriedades reológicas e de tração na mistura PA-6/MPS foi observada.

3.3.1 Métodos de Melhoria de Interface

Métodos físicos e químicos podem ser utilizados para otimizar esta interface. Estes métodos de modificação tem diferentes eficiências de adesão entre a matriz e a fibra.

Gassan et al. (2000) citaram os diferentes métodos para melhorar a interface entre matriz e reforço. Descarga elétrica (corona, frio plasma) é o método clássico para o tratamento físico das fibras em geral. Corona quitação como uma das mais populares técnicas para a superfície de oxidação e ativação mudando a energia da superfície fibras de celulose. O mais importante tipo de modificação química é o método de ligação química. Este método melhora a aderência interfacial devido à ligação química entre fibra e matriz.

Dominkovics et al. (2007) mostraram em seus estudos a modificação da superfície das fibras de madeira e seus efeitos sobre as propriedades de compósitos PP / madeira. A superfície das fibras de madeira usada como reforço no compósito foi modificada pelo benzilato. A maioria dos grupos hidróxidos ativos na superfície foram substituídos por grupos benzênicos em cerca de 2 h, nas condições utilizadas. Um aumento adicional no tempo de reação não altera as propriedades do enchimento. Tanto a estrutura das fibras de madeira e sua tensão superficial foram alteradas como um efeito de modificação. A redução da tensão superficial levaram a consideráveis mudanças em todas as interações entre as fibras e outras substâncias, resultando em uma considerável diminuição da absorção de água, que é o grande benefício dessa modificação. Todas as propriedades

mecânicas medidas dos compósitos diminuíram ligeiramente com o aumento do grau de modificação. Neste estudo foram utilizadas dimensões de fibras de 210µm.

3.3.2 Anidrido Maleico como agente de Acomplamento

A formação de ligações covalentes através de reações de esterificação e interações secundárias por pontes de hidrogênio entre o anidrido maleico do PP grafitado e as hidroxilas da celulose (observadas por FTIR) podem ser ilustradas na Figura 8 para a o PP.

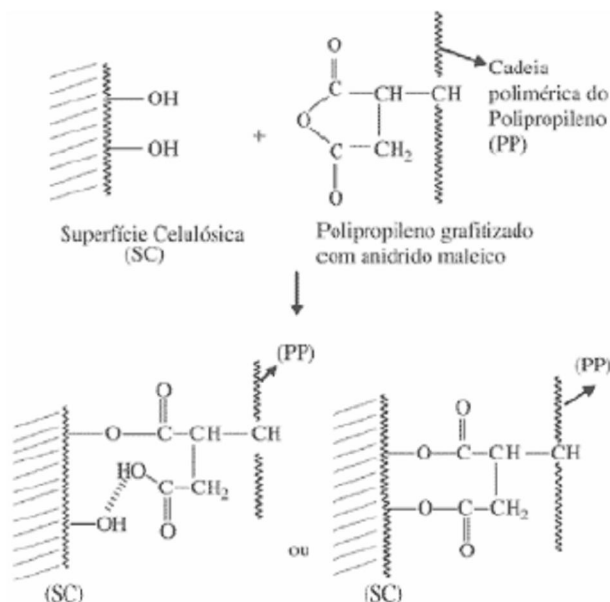


Figura 8 - Provável reação de esterificação e interações por pontes de hidrogênio da celulose com o polipropileno –anidrido maleico (CORREA et al., 2009)

Além dos aspectos químicos ligados à compatibilização da fibra com a matriz, o desempenho do compósito ainda depende de uma boa dispersão das fibras na matriz, das características da fibra, ou seja, razão de aspecto; tamanho e distribuição de tamanho de partículas; área superficial e natureza química da superfície e a fração volumétrica máxima de empacotamento da carga.

Karmaker et al. (1996) observaram que a adição de 3% em massa de agente de compatibilização elevou a resistência à flexão do compósito. Em tração os ganhos de resistência dobraram com o compatibilizante.

Gassan et al. (2000) estudaram a compatibilização de polipropileno e fibras de juta com PP-MA. As fibras foram imersas em solução de PP-MA em tolueno a quente. Obtiveram melhoria nas propriedades mecânicas e imagens de MEV comprovaram a adesão interfacial.

Trabalhos realizados por Markovich et al.(2002) e Joseph et al. (2002) têm enfatizado o uso de PP-anidrido maleico, como agente compatibilizante, em compósitos de polipropileno com cargas ou fibras naturais, além de aspectos relacionados a mudanças microestruturais que ocorrem na matriz, com a presença da carga, tem-se variação de cristalinidade e ocorrência de transcristalinidade.

Razzino (2004) em estudos realizados com polipropileno e farinha de madeira mostrou que o uso de compatibilizantes promoveu aumentos nas propriedades mecânicas e termomecânicas (HDT), sobretudo na tensão no escoamento sob tração.

Beg e Pickering (2008) utilizaram em seus estudos PPMA com 0,5% de anidrido maléico, buscando analisar a perda das propriedades mecânicas de compósitos de PP com fibras de madeira, em função do número de reproprocessamento. Realizaram até oito vezes o reproprocessamento nos compósitos que continham de 40 a 50% de fibras e com agente de acoplamento de 4% de PPMA com 0,5% de anidrido maleico. As quantidades de fibras utilizadas foram obtidas através de estudos anteriores onde foi verificado que 40% de fibra gerava a melhor resistência a tração (aumento de 78%) e 50% o melhor módulo de elasticidade (aumento de 26%), isto para compósitos com 4% de agente de acoplamento. Com 8 reproprocessamentos, houve 25% de redução na resistência a tração e 16% no módulo. As propriedades de impacto, flexão (resistência e módulo) também diminuíram com o aumento do número de reproprocessamento. As reduções nas propriedades deram-se devido a degradação das fibras que inicialmente tinham comprimentos médios de 2,36mm e finalizaram com 0,37 mm ao fim das 8 extrusões.

Beckermann e Pickering (2008) realizaram estudos com compósitos de PP c/ fibras de algodão tratados com $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ onde utilizou PPMA nas quantidades de 2, 3, 4 e 5%, todos contendo 0,5% de anidrido maléico. Comparando-se com os compósitos sem a utilização de PPMA, verificou-se um aumento na resistência a tração devido a a melhoria na adesão fibra/matriz. Foi demonstrado que 2% de PPMA já seria suficiente para saturar a maioria dos grupos de OH livres presentes

na superfícies das fibras não tratadas. Para as fibras tratadas, a quantidade de PPMA que apresentou os melhores resultados nos ensaios de tração (Resistência e Módulo), foram os compósitos com 4% de PPMA.

Segundo Bledzki e Gassan (1999), em revisão bibliográfica realizada sobre fibras celulósicas como reforços em compósitos, descreveu os tipos de células, os métodos de tratamento das mesmas, os processos de fabricação dos compósitos com estas fibras e os problemas de propriedades mecânicas. Uma conclusão sobre o tema de tratamento com PPMA é que o mesmo permite aumento da resistência a tração de 25%, isto certamente dependendo da taxa de grafitação, da relação de massa molar e dos parâmetros de aplicação. Este aumento é devido ao melhor molhamento da fibra pela matriz com o PPMA que, compatibilizando o PP com as fibras, faz com que haja uma maior transferência de carga da matriz para a fibra.

Sanadi et al. (1999), em sua análise das propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de PP com fibras lignocelulósicas (fibra de kenaf), em função da quantidade de fibra (20,30, 40, 50 e 60%) e agente de acomplamento (0 e 3% de PPMA), concluíram 3 % de PPMA com 60% de fibra resultaram em melhores resultados nos comportamentos mecânicos, exceto para alongamento que teve um desempenho intermediário.

Estudos realizados por Beg e Pickering (2007) objetivando quantidade otimizada de fibras e agente de acoplagem junto ao PP, mostraram que 4% de PPMA com 40% de fibra resultaram em um valor máximo de Tensão de escoamento e com 50% de fibra resultaram em um máximo valor de Modulo de Young.

Cui et al. (2008) utilizou 10% de PPMA nos estudos de fabricação e modificação interfacial de HDPE e fibras de madeira. Os resultados mostraram que melhorou as propriedades mecânicas com a utilização do PPMA e do tratamento de fibras de madeira com agente silano e materiais alcalinos.

Mishra et al.(2000) realizaram estudos com fibras de cânhamo, sisal e banana em reforço a resina de Novolac, juntamente com a adição de anidrido maleico (Ma) como agente de acoplamento. Avaliou-se as propriedades mecânicas e de molhabilidade variando a quantidade de fibra 40 a 60% para as 3 fibras. A redução de absorção de água para as diferentes fibras, ficou na ordem de 20 a 30% com o tratamento das fibras para quantidades até de 50% de fibras. Com o aumento desta, ou seja de 50 até 60% de fibra, a redução da absorção teve índices ainda maiores

com o compósito com fibra tratada. O módulo de Young teve um aumento de até 45% com o tratamento de anidrido maleico e seu melhor resultado para os compósitos foi com 45% de fibra. Após esta quantidade, a propriedade cai drasticamente. Para resistência a tração, os compósitos com fibra de banana e sisal tiveram a melhor performance com 45% de fibra. Já para o compósito com fibra de cânhamo, 40% de fibra foi o melhor. Os resultados de flexão (tensão e módulo) tiveram seus melhores valores para 50% de fibra no compósito e também mostraram que nem todas as fibras tiveram melhorias nos ensaios de flexão com o tratamento de anidrido maleico. Para resistência ao impacto os compósitos com anidrido maleico tiveram um pequeno aumento no desempenho, cerca de 10 a 15%. Os melhores resultados também foram com compósitos com 50% de fibra.

Sanadi et al. (1999) utilizaram 3% de PPMA na mistura em seus estudos de PP com Kenaf. Constataram que o PPMA pode reduzir a temperatura de transição vítrea(?) e favorecer a cristalização do compósito.

Qiu et al. (2005) realizaram o tratamento de PP e PE com anidrido maleico com um novo método mecânico/químico que consiste em jateamento de esferas que permitiram um maior índice de grafitização. Este valor máximo foi atingido com 3% de anidrido maleico e 1,6% de peróxido de benzoila. Também através do FTIR pode-se comprovar uma maior modificação com relação aos espectros do PP virgem e PPMA fabricado via processo normal.

Oksman e Clemons (1998) identificaram que fração com melhor performance ficou com 58% de PP, 40% de fibra de madeira e 2% de PPMA. Confirmou-se que PPMA aumenta a resistência a tensão, mas resultou em um material mais frágil à ruptura.

Kim et al.(2007) avaliaram o efeito de diferentes tipos de polipropileno maleatado (PPMA) como agente de acoplamento em compósitos com polipropileno e fibras naturais (casca de arroz e serragem). Foram utilizados 5 tipos de PPMA (com variação de anidrido maleico (MA) de 0,5% a 1,2% e com e sem tratamento de) na quantidade de 3% p/p em compósitos com 30% de fibra p/p onde confirmou-se estabilidade mecânica e térmica no compósito. Na avaliação do índice de fluidez, encontraram problemas para alguns materiais devido a ter-se um alto índice e assim dificuldade para realizar a medição. Nos testes de TGA, também comprovaram que a estabilidade térmica é muito importante para a interação interfacial dos compósitos. Sem o compatibilizante verificou-se que até 180°C houve pouca perda

de peso e que a 200°C e 220°C ocorreu uma forte perda. Já com o uso do compatibilizante houve pouca perda até 200°C, indicando que o compatibilizante aumenta a resistência térmica do material. Em relação aos ensaios mecânicos, com 1,2% de anidrido maleico, encontrou-se os melhores resultados na resistência a ruptura, tensão de flexão e resistência ao impacto (IZOD). Na comparação entre a casca de arroz e serragem, a serragem como reforço teve melhores resultados nos ensaios de resistência a flexão e à tensão. Já para a resistência ao impacto, para cada tipo de PPMA, encontrava-se ora melhores resultados p/ casca de arroz, ora para serragem.

Lopes et al. (2000) modificaram o compósito Polipropileno/fibra de vidro com quantidade de compatibilizante polipropileno maleatado (PPMA) de 5% e 15%, carregados com 0,5% de anidrido maleico (MA). A quantidade de fibra utilizada foi de 30%. Os autores analisaram as quebras das fibras, em função dos processos a qual elas passavam. As mesmas tiveram menor quebra após o processo de injeção, se comparado ao de extrusão, onde o compósito com 5% de compatibilizante teve melhor resultado. A resistência a tração melhorou com a utilização do PPMA e a diferença foi pequena entre os compósitos com 5% e 15% de PPMA, ambas melhor que sem o compatibilizante. Resistência ao impacto com 15% foi superior a 5% e muito melhor sem o compatibilizante. Porém, o módulo de elasticidade foi maior para o compósito sem compatibilizante, sendo seguido pelo compósito com 15% de fibra. Através da microscopia eletrônica de varredura, pode-se identificar melhor molhamento das fibras foi observado com a presença do PPMA.

Correa et al. (2003) avaliaram a influência da carga celulósica e da eficiência do PPMA nas propriedades reológicas, térmicas, mecânicas e morfológicas. Utilizou-se um polipropileno homopolímero (PP), o polipropileno maleatado (PPMA) com porcentagens de 5 a 6% de anidrido maleico (MA) nos estudos, juntamente com 3 tipos de serragem. Foram utilizados quantidades de matriz/fibra/aditivo de 60% 30% e 10% em comparação com 70% de matriz reforçada com 30% de carga. Os resultados mecânicos mostraram um aumento no módulo, resistência a tração e impacto. Com fibras maiores encontrou-se melhores resultados. A temperatura de cristalização não teve mudanças significativas. O grau de cristalinidade reduziu na ordem de 50% com a adição de fibra. Em relação aos aspectos morfológicos, o compatibilizante melhorou a adesão. Identificou-se também uma redução da viscosidade do PP com a inclusão da serragem e PPMA. Em estudos de

microscopia eletrônica de varredura confirmou que este tipo de tratamento melhora o molhamento, resultando em melhor aderência da fibra junto ao PP em comparação com matriz de fibra inalterada.

Um aumento na resistência dos compósitos com o aumento do conteúdo de celulose foi obtido por Gassan et al. (2000) e Karmaker et al. (1996) pelas ligações covalentes, devido à adição de PP-MA como agente de ligação. A química entre o anidrido e grupos hidroxila resultam em um melhor transferência de tensões da matriz para as fibras, o que conduz a uma maior resistência à tração.

Nos estudos de Lai et al. (2002) poliolefinas funcionalizadas foram incorporadas para reduzir a tensão de interface entre a matriz de polietileno de alta densidade (PEAD) e a fibra de serragem. As fibras foram secas a 65°C por 48 hs. A porcentagem de PPMA utilizada foi de 0,2%

Em sua revisão sobre compósitos poliméricos com fibras naturais, Saheb et al. (1999) citaram que 1% de agentes de ligação são comumente utilizados.

Beckermann et al. (2008) estudaram o efeito de fibras de cânhamo tratadas com Hidróxido de sódio (NaOH) e sulfito de sódio (Na_2SO_3) nos compósitos de polipropileno e polipropileno com PPMA. Utilizaram 4% de PPMA o qual continha 0,5% de anidrido maléico em sua composição. Todos os compósitos que utilizaram PPMA apresentaram aumento nos resultados de tensão de ruptura. O uso de PPMA melhora a adesão entre fibra e matriz por ligação químicas disponibilizando grupos de OH na superfície da fibra aderindo à matriz através do emaranhamento da cadeia molecular. Nem todos os grupos OH sobre a superfície de fibras estão disponíveis para fazerem as ligações com PPMA, pois muitas farão ligações com outras matérias (ou seja, lignina, hemiceluloses e pectinas) e água. Constatou-se também que para compósitos contendo fibras não tratadas, não houve aumento da tensão, quando o conteúdo de PPMA foi aumentado em peso a partir de 2% a 5%. Esta conclusão foi baseada devido ao fato de que 2% em peso de PPMA foi suficiente para saturar a maioria dos grupos OH disponíveis presentes na superfície das fibras não tratadas. Uma outra informação é que compósitos contendo fibras de NaOH tratadas mostraram um progressivo aumento na resistência à tração, quando o teor de PPMA foi aumentado de 0% a 4% em peso, e uma ligeira diminuição na resistência com 5% em peso de PPMA. Para o módulo de Young não constatou-se evolução com a utilização do PPMA ou o tratamento das fibras. Os melhores resultados foram obtidos com 4% de PPMA. As melhorias na adesão também foram

constatadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) onde pode-se visualizar o melhor ancoramento das fibras na matriz.

Nos estudos de Cui et al. (2008) a quantidade de PPMA utilizada foi 10% em peso total das fibras de madeira. Através da análise de FTIR, verificou-se uma baixa absorção em algumas faixas de onda, devido aos grupos hidrofílicos naturais da fibra de madeira e o efeito protetor produzido pelo PPMA e pelo silano que foi utilizado. Alguns dos grupos hidroxilas da celulose e os grupos hidróxilas do agente silano (obtido após a hidrólise do silano) reagiram, gerando, assim, uma ponte de éter. Este comportamento é devido à formação dos grupos hidroxila proveniente da hidrólise do PPMA em grupos com uma transformação subsequente destes grupos em uma ponte de éter.

Gassan et al. (2000) mostraram resultados das melhorias nas propriedades a partir do tratamento das fibras com PPMA dissolvido em solução de tolueno em quantidade de 0,1% em peso. A quantidade das fibras utilizadas foi de 22, 34 e 39% em volume. Os autores avaliaram a influência da adesão fibra-matriz de polipropileno reforçado com fibra de juta no comportamento sob fadiga e impacto. Foi demonstrado em ensaios de tração que uma forte interface está relacionada com um maior módulo dinâmico e da redução da degradação do módulo de rigidez com o aumento dos ciclos e da carga máxima aplicada.

Lee et al. (2007) investigaram a dureza e módulo de elasticidade de matrizes de polipropileno (PP) com fibras celulósicas através da nanoindentação e elementos finitos. Utilizaram 90% de PP e 10% de polipropileno maleatado (PPMA) sendo este com 8% de anidrido maleico (Ma). O estudo busca entender as propriedades e características das interfaces para melhorá-las buscando o melhor projeto. O estudo sugeriu que a nanoindentação deva ser a menor possível para se obter valores mais próximos dos reais.

Sanadi et al. (1999) constataram que compósitos com fibras curtas não apresentam muitas mudanças com o acréscimo de PPMA.

3.3.3 Peróxidos para Ativação da Reação Química

Como verificamos em vários artigos, em geral são utilizados peróxidos orgânicos na modificação do PP via extrusão reativa. Assim, é importante conhecer

o efeito dos diferentes peróxidos no desempenho dos compósitos PP/PPMA/fibras celulósicas.

Peróxidos são substâncias orgânicas que contêm a estrutura bivalente $-O-O-$ e podem ser consideradas derivadas do peróxido de hidrogênio, em que um ou ambos os átomos de hidrogênio foram substituídos por radicais orgânicos. Peróxidos orgânicos são substâncias termicamente instáveis que podem sofrer decomposição exotérmica auto-acelerável. Além disso, podem apresentar uma ou mais das seguintes propriedades:

- (i) ser sujeitos a decomposição explosiva;
- (ii) queimar rapidamente;
- (iii) ser sensíveis a choque ou atrito;
- (iv) reagir perigosamente com outras substâncias;
- (v) causar danos aos olhos.

Fonte: Agencia Nacional de Transportes Terrestres. Audiência/ consulta pública, cap. 2.5, (2003).

Peróxidos orgânicos são passíveis de decomposição exotérmica a temperatura normal ou a temperaturas elevadas. A decomposição pode ser iniciada por calor, contato com impurezas (p. ex., ácidos, compostos de metais pesados, aminas), atrito ou impacto. A taxa de decomposição aumenta com a temperatura e varia com a formulação do peróxido orgânico. A decomposição pode provocar desprendimento de gases ou vapores nocivos ou inflamáveis. Certos peróxidos orgânicos devem ter a temperatura controlada durante o transporte. Alguns peróxidos orgânicos podem decompor-se de forma explosiva, particularmente se confinados. Esta característica pode ser modificada pela adição de diluentes ou pelo uso de embalagens adequadas. Muitos peróxidos orgânicos queimam vigorosamente. Fonte: Agencia Nacional de Transportes Terrestres. Audiência/ consulta pública, cap. 2.5, (2003).

Qualquer peróxido orgânico deve ser considerado para inclusão na Subclasse 5.2, exceto se sua formulação contiver:

- a) Até 1,0% de oxigênio disponível dos peróxidos orgânicos quando contendo até 1,0% de peróxido de hidrogênio; ou
- b) Até 0,5% de oxigênio disponível dos peróxidos orgânicos quando contendo mais de 1,0%, mas não mais de 7,0%, de peróxido de hidrogênio.

Nota: O conteúdo de oxigênio disponível (%) em uma formulação de peróxido orgânico é dado pela fórmula:

$$16 \times \sum (n_i \times c_i / m_i),$$

n_i = número de grupos peroxigênio por molécula do peróxido orgânico i ;

c_i = concentração (% em massa) de peróxido orgânico i ;

m_i = massa molecular de peróxido orgânico i .

Os peróxidos orgânicos são classificados em sete tipos, de acordo com o grau de perigo que apresentam. Os peróxidos orgânicos vão do tipo A, que não pode ser aceito para transporte na embalagem em que foi ensaiado, ao tipo G, que não é sujeito às prescrições aplicáveis a peróxidos orgânicos da Subclasse 5.2. A classificação dos tipos B a F está diretamente relacionada com a quantidade máxima admitida por embalagem. Fonte: Agência Nacional de Transportes Terrestres. Audiência/consulta pública, cap. 2.5, (2003)

Os peróxidos orgânicos são utilizados como iniciadores de polimerização para alguns plásticos, incluindo polietileno de baixa densidade, poliestireno, cloreto de polivinila, pela doação de radicais livres. Os peróxidos orgânicos mais utilizados como iniciadores de polimerização são os tipos instáveis, os quais necessitam de transporte e armazenagem em ambiente refrigerado, além de alguns serem extremamente voláteis. Pode-se afirmar de um modo simples que a decomposição térmica do peróxido forma radicais livres que induzem à reação de polimerização. Peróxidos orgânicos são usados em extrusão reativa para gerar radicais livres e promover a graftização de polímeros como o polipropileno através da inserção de grupos succínicos da reação com anidrido maleico. Neste ponto, pode-se fazer até um paralelo com a reticulação ou cura de elastômeros e plastômeros, pois o fenômeno que acontece é o mesmo, ou seja: através da decomposição térmica do peróxido orgânico formam-se radicais livres que vão abstrair hidrogênio da cadeia principal do polímero, dando origem a radicais poliméricos. A combinação de dois radicais resulta em uma reticulação (*crosslinking*) com ligação C - C, e, forma uma certa energia de ligação (kcal). Estas ligações carbono/carbono conferem boas propriedades quanto à resistência ao envelhecimento. Já as ligações que se formam através do sistema convencional de vulcanização são do tipo C - S, e S - S, cujas energias de ligação tendem a se quebrar ou rearranjar quando o polímero é submetido ao calor ou esforços mecânicos. Tem-se alguns fatores que determinam a escolha do peróxido; em primeiro lugar deve-se selecionar o peróxido em função

do polímero a ser reticulado levando-se em conta as condições a que o mesmo deverá ser submetido durante o processamento e propriedades finais desejadas. Assim sendo, não poderá ser usado um peróxido de baixa temperatura em um polímero cuja decomposição aconteça antes do mesmo atingir a plasticidade necessária a incorporação dos ingredientes e no caso do material acabado, por exemplo, pode se requerer a não alteração de coloração no vulcanizado. A quantidade de peróxido requerida depende da estrutura do peróxido, do polímero a ser reticulado e dos demais aditivos presentes na formulação, havendo necessidade em alguns casos da eliminação total ou parcial de alguns deles (Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, 2007).

Segundo Lei et al. (2007), 3% de peróxido de dicumila apresentou bons resultados como reagente junto ao agente de acoplamento denominado mistura derivada de titânio (TMD) nos compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) reciclados com fibra de madeira e bagaço de cana. Neste estudo também avaliou-se o polietileno maleatado com anidrido maleico (PEMA), mas o peróxido de dicumila foi utilizado somente junto ao TMD. Concluíram que o PEMA foi mais eficaz como agente de acoplamento e o TMD teve mais uma função de lubrificante junto ao compósito.

JOSEPH et al. (1996) utilizaram hidróxido de sódio, isocianato, permanganato e peróxidos para melhorar a adesão interfacial entre fibras curtas de sisal e polietileno linear de baixa densidade (LDPE). O tratamento superficial das fibras reduziu seu caráter hidrofílico, resultando em melhores propriedades de tração do compósito.

Qiu et al. (2005) utilizaram peróxido de benzoila (BPO) na faixa de 0 até 2% em seus estudos para determinar uma nova técnica para a preparação de poliolefinas enxertadas com anidrido maleico. Utilizaram Polipropileno, Polietileno, anidrido maleico e BPO com o processo de mistura via misturador de esferas. Este processo resultou em um melhor índice de grafitação se comparado aos processos que utilizam solventes/ mistura através de fusão. Quando o peróxido é utilizado como inicializador, cadeias ocorrem simultaneamente com as reações de grafitação. Através da avaliação do índice de grafitação, identificou-se que a quantidade de BPO ideal é 1,5%, pois acima deste valor o índice tende a reduzir.

Saule et al. (2004) o qual buscava uma forma simples de avaliar a efetividade da grafitação quando da funcionalização do polipropileno (PP) utilizou peróxido de

dicumila (DCP) a 0,1% na mistura do PP juntamente com solventes em um reator. Fez a mesma mistura através do processo de extrusão. Concluíram, a partir de análises de cromatografia, que a quantidade de DCP utilizada foi pouca, pois o nível de ligações ocorridas foi pequena e que a degradação do PP não foi ligada ao processo, isto é; os processos de extrusão e com reator tiveram o mesmo efeito.

Stolf et al.(2004) realizaram estudos onde impregnou-se fibras de madeira (Pinus e Eucalipto) com estireno, poli(metacrilato de metila) e peróxido de benzoila (BPO), visando a comparação através os ensaios físicos, com compósitos com fibras sem tratamento. Utilizaram o processo de pressão a vácuo para realizar as impregnações. A mesma quantidade de estireno e poli(metacrilato de metila) foi acrescentado às fibras, onde na substância tinha aproximadamente 0,3% de BPO. Avaliaram densidade, tensão, deformação, módulo, dureza, impacto e análise microscópica das estruturas. Para os compósitos com fibra de pinus, teve uma melhora significativa para todas as propriedades avaliadas. Já para os compósitos com fibra de eucalipto, não teve melhorias nas propriedades, exceto para a dureza. Uma das explicações foi a baixa penetração superficial da substância com monômero e inicializador, devido as fibras possuírem um menor diâmetro e vazios contendo resinas.

Thitithammawong et al. (2007) em estudos para identificar o efeito de diferentes tipos de peróxidos e suas concentrações nas melhorias das propriedades mecânicas de PP com borracha natural, utilizaram o peróxido de dicumila (DCP). A concentração utilizada foi de 0,2 a 1%, com variação de 0,2%. Foram utilizadas temperatura de processamento de 160°C e 180°C. Os melhores resultados de ligação constatados a partir da medição do torque máximo, ocorreram com temperatura de 160°C. Obteve-se melhoria no compósito utilizando as quantidades máximas de DCP (1%) para tensão de ruptura e alongamento, mas com uma perda nas propriedades de resistência a compressão.

3.3.4 Extrusão Reativa para Fabricação de PPMA com Peróxidos

Nos estudos de Shi et al. (2001) o reagente proposto para a graftização de PP na produção do PPMA foi a utilização de peróxido de dicumila (DCP). Estes autores observaram que em baixas concentrações de DCP e do anidrido maleico (MA), a existência de MA podem melhorar a degradação do PP durante o tratamento, mas a

degradação do PP também pode ser reduzida em altas concentrações de MA. Isto pode ser explicado da seguinte forma: quando ambas as concentrações de DCP e MA forem muito baixas, uma delas na reação pode ser desprezada. A pequena quantidade de MA poderia agir como agente de transferência de cadeia. Então, a degradação das cadeias moleculares do PP poderiam ser melhoradas. Mas com o aumento de MA, poderia acontecer uma reação reforçada onde o número de radicais efetivos que iniciam a cadeia macromolecular seria reduzida; portanto, a degradação do PP diminuiria. Algumas constatações podem ser obtidas sobre o mecanismo da reação:

1. os primeiros radicais que foram formados por DCP, pode combinar com MA ou com monômero de propileno, assim como com cadeias moleculares de PP.
2. a homopolimerização do MA não aconteceu nas condições utilizadas neste processo de extrusão reativa;
3. Os radicais do MA poderiam ser modificados, agindo como um agente de transferência da cadeia;
4. nem todos os macro radicais terciários podem ser envolvidos na reação que leva à degradação do polímero, e nem todos os macro radicais secundários podem ser envolvidos em combinações que levam ao aumento do peso molecular;
5. O efeito da oxidação poderia ser negligenciada durante a transformação.

Nos estudos Pesetski et al. (2001), o LDPE foi molhado com ácido itacônico a 1% em peso, para realizar a extrusão em etapa posterior com temperaturas de 125°C a 135°C. O material resultante foi granulado e posteriormente tratados com uma solução oxigenada ou com uma solução de uma mistura de peróxido com um estabilizador em acetona, em seguida, os grânulos foram completamente agitados para evaporar o solvente. Em seguida, os grânulos foram alimentados na extrusora e a reação foi realizada, enquanto nitrogênio foi continuamente fornecido para a alimentação. Para o peróxido de dicumila, a melhor eficiência de grafitização (83%) ocorreu com concentração de peróxido de 0,3% p/p, onde foram testadas também 0,1 e 0,2 %. O índice de fluidez caiu proporcionalmente ao aumento da concentração do peróxido. Na maioria dos casos, as reações de grafitização foram executadas em uma extrusora monorosca (parafuso diâmetro 36 mm, no seguinte regime: 27 rpm, temperaturas com zona I de 160 °C; zonas II, III e IV a 185 °C).

Incarnato et al. (2000), citam que o processo de extrusão reativa é mais rápido e pode ser facilmente aplicadas durante o processamento de fusão. Neste caso, o principal problema é controlar a extensão da poliadição otimizando os parâmetros de trabalho. Estas são, em especial, a concentração do agente ativador, o tempo de permanência do polímero na extrusora e da temperatura de trabalho. Utilizaram temperatura de extrusão de 280°C, temperatura na mistura de 290 °C e rotação do eixo de 40 rpm.

Kelar et al (2000) em seus estudos analisaram a influência de misturador estático e dinâmico sobre a eficiência de grafitação de polietileno de baixa densidade (PEBD), por meio um anidrido maleico (MA), em presença de peróxido de benzoíla(BP). O processo de funcionalização de poliolefinas é acompanhada de reações colaterais, como ligações cruzadas ou cisão de cadeia. Para o polietileno a reação dominante é ligações cruzadas, para o polipropileno ocorre cisão de cadeias, e copolímeros de etileno-propileno poderiam ocorrer qualquer uma delas. O processos mecânicos-químicos que ocorrem durante a extrusão depende de um elevado grau sobre a concepção do reator utilizado, como para uma extrusora. Esta concepção determina interferências mecânicas e térmicas na mistura reativa.

- Anidrido maleico purificado por recristalinização com benzeno
- Peróxido de benzoila purificado por recristalinização com acetona.

Uma mistura de PEBD com 1%p/p de anidrido maleico foram misturados com a BP (na gama 0-1% p/p) e transformados em atmosfera com nitrogênio, a uma temperatura de 180 +/- 5°C em um extrusora, a uma velocidade de 50 rotações por minuto. Uma outra informação do autor é que verificou-se que a intensidade de um pico de vibrações de estiramento de grupos carbonilas no FTIR, depende essencialmente, tanto da concentração de peróxido de benzoíla, como do método de transformação da mistura reativa. A eficiência da grafitação cresce com o aumento da concentração da BP a cada método de processamento da mistura reativa. A maior eficiência foi encontrada para o processo, quando utilizam o misturador dinâmico, próximo ao misturador estático e com números menores para uma configuração utilizando somente a extrusora. Com o misturador dinâmico, teve o efeito da grafitação do anidrido maleico com o PEBD sem a necessidade da ação do peróxido como agente inicializador ou com uma quantidade mínima necessária.

3.4 EXTRUSÃO

A extrusão é o mais utilizado e talvez mais importante método atual utilizado no processamento de termoplásticos. Os produtos obtidos pelo processo de extrusão incluem tubos, varões, filmes, folhas e formas de muitos tipos. A máquina de extrusão serve também para produzir blendas de materiais plásticos, para produção de formas primárias, tais como paletas, e na reciclagem de materiais termoplásticos. No processo de extrusão, a resina termoplástica é introduzida num cilindro aquecido, e o material plástico amolecido é forçado a passar através de uma abertura (ou aberturas) numa matriz cuidadosamente projetada, obtendo-se formas contínuas. Depois de sair da matriz, a peça extrudada deve ser resfriada abaixo da sua temperatura de deflexão térmica, de modo a assegurar a estabilidade dimensional. O arrefecimento é geralmente feito com jato de ar ou com um sistema de arrefecimento a água. O processo comercial de extrusão engloba então a conversão de um material bruto, geralmente na forma de um pó ou "*pellet*", em um produto acabado ou em parte pela sua compressão através de um orifício. O processo consiste de bombeamento do polímero no estado fundido, sob pressão, através de uma matriz, produzindo um perfil de secção contínua (STRAPASSON, 2004).

Para extrusões contínuas a ação de bombeamento é tipicamente desenvolvida através de um parafuso dentro de um cilindro ou uma combinação de parafusos. Os polímeros usados são tipicamente termoplásticos e são fundidos por calor dentro do cilindro (canhão). A abertura na matriz é o guia que faz com que o plástico extrudado assuma sua forma final. A maioria dos polímeros usados em extrusões são termoplásticos de alta massa molar e por natureza são altamente viscosos quando fundidos e, por consequência, as extrusoras devem funcionar sob altas pressões e temperaturas. Devido à ação cisalhante inerente ao mecanismo de alimentação por rosca, o processo divide, aquece e funde o material a ser extrudado. A matéria prima sólida do polímero é fundida sob a ação do parafuso e do cilindro com o calor, fricção e pressão. O polímero fundido é então forçado através da matriz. O sistema de resfriamento é de sopro de ar ou comumente em banho de água. Em processamento contínuo de material fino ou muito flexível, o mesmo é armazenado em rolos após o resfriamento. Para materiais rígidos o

extrudado é cortado em comprimento de até 20 metros, dependendo das instalações e empilhado (STRAPASSON, 2004).

Devido à combinação das naturezas elásticas e viscosas dos polímeros há alguma recuperação do polímero após a matriz. Assim, o polímero incha após a passagem pela matriz, na tentativa de recuperar a sua forma original, no cilindro. De fato, o produto final da extrusão não é do tamanho da passagem da matriz, mas sim maior. Isto precisa ser planejado de forma que o produto final seja do tamanho desejado. Os fatores que afetam o inchamento são; tipo do polímero, distribuição de massa molar, temperatura, taxa de cisalhamento, cargas presentes e às vezes sua história cisalhante recente (especialmente para o polietileno de baixa densidade). A extrusora é formada pelos seguintes componentes (partes):

a) Funil de alimentação: Contém uma grande quantidade de matéria prima na forma de pó ou *pellets*, que é alimentado por ação da gravidade sobre a superfície superior do parafuso exposto que continuamente força o material no cilindro entre os passos da rosca;

b) Cilindro: Normalmente aquecido para fundir o polímero e de diâmetro interno constante, com paredes grossas para suportar altas pressões. Um ou mais elementos de aquecimento são colocados em torno do lado externo do cilindro. O cilindro cobre o comprimento inteiro do parafuso a partir do funil, onde seu lado superior é ajustado ao funil, à outra extremidade onde ele afina, com a única abertura sendo pela matriz. O diâmetro interno do cilindro varia de $\frac{3}{4}$ a 24 polegadas.

c) Rosca extrusora: A rosca é o veículo onde a matéria prima viaja. A forma da rosca juntamente com a sua rotação determinam a velocidade que a matéria prima se move e a pressão aplicada no cilindro. A rosca é chamada assim porque geralmente sua forma é a da espiral de um parafuso. O diâmetro do centro do parafuso é determinante da pressão no cilindro. A razão L/D é a característica utilizada para descrever o tamanho da rosca. O L é o comprimento total do parafuso, enquanto D é o diâmetro interno do cilindro. As extrusoras mais curtas têm uma razão de 12 e as mais longas 42. O equipamento convencional (rosca de estágio único) tem 3 regiões básicas; as seções de alimentação, de transição e de medição. A zona de alimentação transporta a matéria prima para o cilindro, que ainda está em um estado de pó sólido ou de grãos e por isto o parafuso tem roscas profundas nesta região. A zona de transição é onde a compressão ocorre pelo aumento

contínuo do diâmetro do centro do parafuso, com fusão devido à fricção e ao calor do cilindro. A zona de medição é a última sessão antes da matriz, contando com polímero fundido e altura da rosca constante.

d) A matriz da extrusora: A matriz tem uma abertura na forma da seção transversal do produto final que se pretende alcançar. A matriz tem que ser capaz de suportar altas temperaturas e pressões exercidas sobre ela pelo polímero que está sendo forçado a passar através dela. O polímero adota a forma do canal de fluxo da matriz. A pressão exercida na cabeça da matriz depende das propriedades do polímero, da sua temperatura, da forma da matriz e da taxa de fluxo através da matriz. A maioria dos polímeros experimenta alguma forma de inchamento na saída da matriz, que precisa ser contabilizado (STRAPASSON, 2004).

Os produtos podem ser formados por seções transversais sólidas ou ocas. Os produtos de seção sólida, tais como, ângulos, varetas ou fios, são predominantemente feitos num processo controlado de maneira muito uniforme. O cilindro é mantido numa temperatura constante para prover um fundido de características homogêneas, a velocidade da rosca é também constante, resultando em taxa de fluxo uniforme. Para condições bem controladas, o inchamento também é constante e um produto de dimensões consistentes pode ser produzido. Produtos com secção transversal oca, tais como; tubos, canos e canais são também extrudados. Isto requer normalmente o uso de um mandril (ou alma) em torno do qual a alimentação é moldada. Eles são colocados próximo do fim do parafuso por meio de braços ou por uma restrição na alimentação para passagem de apenas uma fração de circunferência com o resto sendo preenchido pelo suporte (STRAPASSON, 2004).

Em relação ao processamento, Beckermann et al. (2008) utilizaram extrusora para fazer a mistura de Polipropileno com fibra de cânhamo, com 5 zonas de temperatura, 80, 110, 155, 180 e 175 e rotação de 160°C. Após granulados, os compósitos foram injetados em injetora com temperatura de 180 °C para fibras tratadas e 145 °C para fibras não tratadas.

Com relação aos parâmetros de processamento, Cui et al. (2008), utilizaram durante o processo de extrusão de Polietileno de alta densidade (PEHD) e fibras de madeira, temperaturas de 185 °C, 192 °C, 195 °C e 187°C , com rotação de 45 rpm. Para a realização dos corpos de prova, usaram-se placas de alumínio como molde para posterior prensagem. Na primeira fase foi utilizada temperatura de 180 °C por 2

minutos. Na segunda fase foi aplicado pressão de 2,45 MPa com aumento gradual. Para os ensaios Cui et al. (2008) testaram 10 exemplares para cada amostra nos ensaios de impacto. As superfícies fraturadas foram avaliados através do MEV e as superfícies dos compósitos foram avaliados através do FTIR.

Santos et al. (2007) utilizaram em seus processos de fabricação de compósitos de fibra de curauá e poliamida 6 (PA-6), temperatura de 230 °C e 45rpm. Na extrusão utilizaram perfis de temperatura de 215 °C, 220 °C, 225 °C e 230 °C e rotação de 100 rpm. Para a fabricação dos corpos de prova, foi utilizado perfil de temperatura de 220 °C, 230 °C, 235 °C, 240 °C e 255 °C com pressão de 15 MPa.

English et al.(1997), utilizaram para a extrusora temperatura de 190°C, constante, na fabricação de compósitos de polipropileno e fibras de madeira ou carboneto de cálcio.

Sanadi et al.(1999) também realizaram estudos com parâmetros de temperatura de extrusão com 190°C em compósitos de polipropileno com fibras lignocelulósicas.

Parâmetros de extrusão utilizados por Lai et al.(2002) em compósitos de polietileno de alta densidade(PEAD) e a fibra de serragem, foram 80 rpm, temperaturas de 170°C a 200°C .

Oksman e Clemons (1998) utilizaram parâmetros de extrusão com 220 rpm, e temperatura de 171°C, 193°C e 200°C em compósitos de polipropileno com fibras de madeira e polipropileno maleatado.

Saheb e Jog (1999) recomendam a utilização de temperaturas menores que 200°C, pois a 240°C constata-se o início de degradação das fibras em compósitos com diversos termoplásticos.

Sapieha et al.(1989) utilizaram temperatura de 150°C a 240°C com tempo de 4 a 20 minutos em um misturador na fabricação de compósitos com polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e fibras celulósicas. Para a injeção dos corpos de prova, os parâmetros foram: compressão de 7,5 MPa e temperatura de 160°C.

Correa et al. (2003) utilizaram para a extrusão, temperatura de processamento de 170 °C a 190°C, com 60 a 100 rpm.

Koenig e Sykens (2002) apresentam alguns pontos básicos para o processamento dos compósitos plástico-madeira:

a) sempre manter as temperaturas do processo o mais baixo possível. Temperaturas abaixo de 200°C são recomendadas para evitar a degradação da madeira. Sempre

permitir adequada saída de gases. A umidade resultante do processo de extrusão precisa ter uma saída da extrusora.

b) quanto mais uniforme a mistura, menor poderá ser a temperatura do processo;

c) extrusoras com rosca dupla são mais adequadas à mistura do que extrusoras com rosca simples.

3. 5 MOLDAGEM POR INJEÇÃO

A moldagem por injeção é um dos métodos de processamento mais importantes utilizados para dar forma aos materiais termoplásticos. Os equipamentos mais recentes de moldagem por injeção utilizam um mecanismo de parafuso móvel para fundir o plástico e injetá-lo num molde. Os equipamentos de moldagem por injeção mais antigos utilizam um êmbolo para injetar o plástico “fundido”. Uma das principais vantagens do método do 32 parafuso móvel em relação ao de êmbolo, é que no primeiro se obtém um fundido mais homogêneo (STRAPASSON, 2004).

Uma composição moldável fundida é introduzida em um molde fechado, frio ou pouco aquecido, por intermédio de pressão fornecida por um êmbolo. O material preenche as cavidades do molde e o artefato é posteriormente extraído. No processo de moldagem por injeção, os granulados plásticos contidos numa tremonha alimentam, através de uma abertura no cilindro de injeção, a superfície de um parafuso em rotação que os empurra em direção ao molde. A rotação do parafuso faz com que os granulados entrem em contato com as paredes aquecidas do cilindro, provocando o seu amolecimento (fusão) devido ao calor de compressão, do atrito e das paredes quentes do cilindro. Quando na extremidade do parafuso se atinge uma quantidade suficiente de material plástico fundido, o parafuso pára e, com um movimento do tipo de um “empurrão”, introduz um “jato” de plástico fundido, através de um sistema de pulverização, nas cavidades de um molde fechado. O parafuso mantém a pressão aplicada ao material plástico que é introduzido durante um curto intervalo de tempo na cavidade do molde (macho e fêmea), que está fechado e tem o desenho que dará seu formato final; o contato com as paredes internas do molde arrefecido com água permite uma queda brusca de temperatura do fundido, que se solidifica formando a peça final. Finalmente, o molde é aberto e a peça é ejetada por meio de ar ou pela ação de molas ejetoras. O molde é depois

fechado e fica pronto para outro ciclo (Smith, 1998). As principais vantagens da moldagem por injeção incluem poder produzir peças de elevada qualidade com velocidades de produção altas, custos de mão-de-obra relativamente baixos, poder produzir-se um bom acabamento superficial na peça moldada, poder ser automatizado e poder produzir objetos de formas complexas. As principais desvantagens da moldagem por injeção são o custo do equipamento, que faz necessário produzir um grande volume de peças, para compensar o custo da máquina, e o controle rigoroso do processo, para que se obtenham produtos de qualidade (STRAPASSON, 2004).

Em geral, pode-se observar na base da peça plástica uma “cicatriz”, que é o ponto de injeção do material plástico dentro do molde. Esse tipo de transformação permite a confecção de utensílios plásticos em geral – bacias, tampas, caixas e peças de grandes dimensões (STRAPASSON, 2004).

Neste trabalho foram utilizados os processos de extrusão e injeção. As condições de processamento afetam bastante a qualidade do plástico, como discutido, vários parâmetros são importantes nos processos de extrusão e injeção.

A temperatura é uma variável importante para todas as fases na injeção, incluindo o aquecimento e resfriamento do material e deve ser controlada, pois se a temperatura for baixa o material poderá apresentar alta viscosidade e será submetido a tensões de cisalhamento mais intensas, o que levará a fraturas na massa fundida e a um produto de má aparência e baixa homogeneização. Por outro lado, o PP em altas temperaturas de processamento e na presença de O₂ poderá sofrer oxidação e cisão das cadeias causando a degradação do material que se torna mais frágil (Billiani e Fleischmann, 1990).

English et al. (1997) em seus estudos que comparavam fibras de madeira com fibras minerais, realizaram a secagem do material p/ 24hs a 105°C para posterior injeção a 190°C.

Uma outra informação obtida nos estudos de Wang et al.(1993), foi a avaliação do fluxo de material em injeção em cavidades finas. Próximo a superfície as fibras ficam alinhadas com o fluxo.

Temperaturas acima de 200°C libera gases voláteis a partir da degradação de lignina/ hemicelulose / óleos. (WOODHAMS et al., 1984)

Burgstaller (2007) em seus estudos de processo identificou que a degradação madeira começa a partir de 200°C. Temperatura de extrusão de 190°C a 230°C.

Para injeção, o melhor módulo de elasticidade foi alcançado com 230°C; já a tensão de cisalhamento e o impacto tiveram os melhores resultados com corpos de prova injetados a 190°C.

Em seus estudos, Luz et al. (2007) utilizaram processo de compressão e injeção com objetivo de avaliar o melhor método de misturar as fibras ao PP. Para o processo de compressão não houve boa distribuição das fibras, teve aumento do módulo de Young, redução da tensão e flexão. Para o processo de injeção pode-se comparar os resultados p/ as 2 quantidades de bagaço de cana, tendo um melhor desempenho o compósito com 10% de fibra. O processo de injeção teve melhores resultados que o de compressão (adesão, homogeneidade). As fibras de madeira não tiveram bom desempenho, pois não foram tratadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Polipropileno

O polipropileno utilizado no estudo de blendas e misturas tem o nome comercial de PP H503, do fabricante Brasken, fornecido pela distribuidora SASIL, e será denominado neste estudo de PP. De acordo com o fabricante, este possui um índice de fluidez médio, indicado para moldagem por injeção e extrusão de fibras e é um produto atóxico, com excelente processabilidade, boa estabilidade do fundido e baixa transferência de sabor e odor.

As propriedades do PP informadas pelo fabricante estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades do polipropileno (PP-H503)

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230° C/2,16kg)	D-1238-L	g/10 min	3,5

Propriedades Típicas - PP:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade(23°C)	D-792A	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão	D-790	GPa	1,47
Resistência a Tração no Escoamento	D-638	MPa	35
Alongamento no Escoamento	D-638	%	12
Dureza Rockwell	D-785-A	Escala R	84
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	D-256-A	J/m	36
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820kPa	D-648	°C	55
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 455kPa	D-648	°C	92
Temp. de Amolecimento Vicat - 1kg	D-1525	°C	155

4.1.2 Fibra de madeira (serragem)

As fibras de madeira utilizadas foram adquiridas na empresa Centeri de origem de Pinus Eliotti, mesh 60.

4.1.3 Anidrido maléico

O Anidrido maléico foi cedido gentilmente pela empresa Carbomafra/Esquipar. Seu índice de pureza é de 99%. O mesmo apresenta-se sob a forma de pastilhas sólidas. Para os estudos o mesmo foi moído para transformá-lo em pó.

4.1.4 Peróxidos Orgânicos

Foram utilizados os peróxidos de dicumila (DCP); pureza de 99,9% adquirido junto a empresa Avec Rubber e peróxido de benzoila (BP); pureza de 75% adquirido junto a empresa Pharmachemical, como agentes para melhorar a adesão interfacial da matriz com a fibra.

4.1.5 Polipropileno Maleatado (PPMA) Comercial

Foi cedido pela empresa DuPont, para o estudo, o polipropileno maleatado disponível para comercialização (Fusabond MZ-109D). Conforme indicado pelo fabricante, o teor de anidrido maleico no material é de 0,57% e o mesmo possui um índice de fluidez de 54 g/10min.

4.1.6 Polipropileno do componente automotivo

Foram avaliadas as propriedades mecânicas da atual matéria prima do componente automotivo, visando comparar com as propriedades do compósito final. Este polipropileno possui 20% de carga mineral em sua composição.

4.2 MÉTODO

4.2.1 Índice de Fluidez

O índice de fluidez foi determinado a 230°C e uma carga de 2,16kg, usando o MI-3P, EQUO31 instrumento DSM, seguindo a norma ASTM D1238, no Laboratório de Materiais da Renault do Brasil S.A.



Figura 9. Equipamento de Índice de Fluidez

4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Modelo = SDTA 851e de fabricação Metler Toledo, no Laboratório de Materiais da Renault do Brasil S.A., com taxa de aquecimento de 20 ° C / min. Neste caso, dois ambientes foram utilizados: atmosfera de nitrogênio (50mL/min) na faixa de 40 a 600°C e ar (50 mL / min) na faixa de 600 a 800°C e, finalmente, as amostras foram mantidas a 800 ° C por 10 minutos adicionais.

4.2.3 Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier-FTIR

Caracterização química também foi realizada (espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier-FTIR). O espectro de FTIR foi obtido em modelo 370-DTGS, Ponte Golden Gate com cristal de monoreflexão de diamante, fabricante Nicolet Avatar no Laboratório de Química da Universidade Federal do Paraná. Foi usado o método de refletância – ATR com cristal de ZnSe, faixa espectral de 4000cm⁻¹ a 600cm⁻¹, 16 varrimentos (scans), resolução de 4cm⁻¹ e o equipamento Vertex 70 Marca Bruker.

4.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Análise exploratória diferencial (DSC) foi realizada em um instrumento de Toledo Metler (Modelo 822e) na faixa de 40 a 550°C, a taxa de aquecimento de 10°C / min em atmosfera de nitrogênio, no Laboratório de Materiais da Renault do Brasil S.A.

4.2.5 Caracterização da Serragem

A serragem foi caracterizada através da distribuição de tamanhos de fibras e através da sua composição química, de acordo com normas TAPPI para determinação de extrativos (TAPPI 204 cm-97 e TAPPI 264 cm 97), solubilidade em água quente e fria e solubilidade em NaOH (TAPPI 207 om-99), teor de celulose e hemicelulose (TAPPI T203 cm-99), lignina (TAPPI 222 om-02), cinzas (TAPPI 211

0m22) e umidade, no Laboratório de Polpa e Papel da Universidade Federal do Paraná, pelo Departamento de Engenharia Madeireira. Para o cálculo da umidade, foi utilizada a seguinte equação:

$$MC = [(A-B)/B] \cdot 100$$

Onde:

A= massa original

B= massa seca após secagem durante 24hs à 60°C.

4.2.6 Fabricação de Polipropileno Maleatado (PPMA) através de Extrusão Reativa

Amostras de polipropileno maleatado (PPMA) foram preparadas via extrusão reativa com quantidade de anidrido maleico de 0,5% ou 1% p/p na presença ou não de dois diferentes peróxidos (DCP ou BP), também nas concentrações de 0,5% e 1% p/p, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Denominação dos diversos PPMA's fabricados, em função de sua composição.

Amostra	PP	Anid. Maleico	Peróx. Dicumila	Peróx. Benzoila
F2	99,5%	0,5%		
F3	99,0%	1,0%		
F4	99,0%	0,5%	0,5%	
F5	98,5%	1,0%	0,5%	
F6	98,5%	0,5%	1,0%	
F7	98,0%	1,0%	1,0%	
F8.1	99,0%	0,5%		0,5%
F9	98,5%	1,0%		0,5%
F10	98,5%	0,5%		1,0%
F11	98,0%	1,0%		1,0%

Utilizou-se extrusora monorosca EMT 25, fabricante Teck Tril, L/D=30, com rotações de 25 a 50rpm (em função da qualidade do material resultante) e com perfil de temperatura nas 4 zonas de aquecimento, com mínimo de 154°C e máximo de 195°C, também ajustados em função da processabilidade do material. A extrusora utilizada foi comprada pela Fundação Araucária e está disponível no Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia Mecânica (Figura 10).



Figura 10. Extrusora utilizada para a realização do processamento.

4.2.7 Caracterização do PP e PPMA.

O PP que foi adquirido e as diversas amostras de PPMA (10 amostras) que foram fabricadas, foram avaliadas quanto a caracterização química (espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier-FTIR), física (Índice de fluidez) e térmica (Calorimetria Diferencial de Varredura-DSC e Análise termogravimétrica-TGA).

4.2.8 Revestimento das Fibras de Madeira (Serragem)

A etapa de revestimento das fibras teve uma fase experimental preliminar que visou estudar (i) as condições de extrusão reativa para melhor preparar o PP e, em seguida, (ii) o revestimento de fibras de madeira com este material para preparar o compósito final (PP + PPMA + serragem).

A serragem foi seca em estufa a 60°C durante 24 horas antes do revestimento com o PP e o PPMA e os materiais foram misturados em um saco plástico, visando ter uma maior uniformidade na distribuição dos mesmos. Durante o revestimento das fibras, constatou-se a dificuldade da extrusão, devido à grande quantidade de fibra presente na rosca da extrusora.

4.2.9 Fabricação dos Compósitos

Com as fibras revestidas, a qual continham 40% de serragem e 60% de PP, realizou-se a mistura na extrusora, novamente com o PP, na proporção de 50/50, gerando-se assim compósitos finais com 20% de serragem na sua composição.

Três estudos foram conduzidos, desde a fabricação do PPMA até o compósito final, tendo sempre ao final a mesma porcentagem de fibra (20%). São eles:

1. Análise do efeito do reproprocessamento na fabricação de PPMA através da extrusão reativa, utilizando F2, F2R e F2R2 (PPMA obtido apenas com 0,5% de anidrido maleico reproprocessado 1 ou 2 vezes).
2. Análise do efeito da quantidade de anidrido maleico e 2 tipos de peróxidos (PPMA com 0, 5% e 1% de anidrido maleico e/ou peróxido de dicumila e/ou peróxido de benzoila.
3. Análise do efeito da % de PPMA em compósitos (Compósitos com com 2,7%, 5% e 10% de PPMA).

Foi extrusado também um compósito sem a utilização de PPMA (F0C1), somente com 20% de fibra e 80% de PP, objetivando-se comparar o efeito do compatibilizante PPMA nas propriedades dos compósitos. Na Tabela 3 podemos identificar as variáveis estudadas.

Tabela 3. Designação dos compositos em função do tipo e quantidade de PPMA utilizado.

Compósito	Reprocessamento PPMA	Composição PPMA	Quant. PP p/p	Quant. PPMA p/p	Quant. Fibra p/p
FOC1	Sem PPMA	Sem PPMA	80	---	20
F2E5C1	Sem reproprocessar	0,5% AM	77,3	2,7	20
F2RE5C1	1 vez	0,5% AM	77,3	2,7	20
F2R2E5C1	2 vezes	0,5% AM	77,3	2,7	20
F1E1C1	Sem reproprocessar	PPMA Comercial	77,3	2,7	20
F1E3C3	Sem reproprocessar	PPMA Comercial	75	5	20
F1E2C2	Sem reproprocessar	PPMA Comercial	70	10	20
F2R2E8C1	2 vezes	0,5% AM	75	5	20
F2R2E7C1	2 vezes	0,5% AM	70	10	20
F4R2E2C1	2 vezes	0,5% AM + 0,5% Per. Dic.	70	10	20
F8R2E2C1	2 vezes	0,5% AM + 0,5% Per. Dib.	70	10	20

4.2.10 Injeção dos Corpos de Prova

Para a injeção dos corpos de prova foram utilizados um molde de corpo de provas e uma máquina injetora MIR de 100 toneladas com diâmetro do cilindro de 45 mm com curso máximo de dosagem de 150 mm do Centro de Educação Tecnológica Tupy em Curitiba. A injetora dispõe de cinco zonas de aquecimento: zona 1 na alimentação, zonas 2, 3 e 4 no canhão de injeção e zona 5 no bico. Os compósitos foram injetados com o seguinte perfil de temperatura: 220°C na zona 1, 190°C nas zonas 2, 3 e 4 e 210°C na zona 5. Os corpos-de-prova para os ensaios de tração e impacto foram obtidos por intermédio do molde de corpos-de-prova para ensaios mecânicos do Centro de Educação Tecnológica Tupy. A Figura 11 mostra o desenho esquemático de uma injetora ilustrando as etapas do processo de injeção. Uma amostra dos corpos de prova pode ser visto na Figura 12.

Fotos digitais de corpos de prova de compósitos preparados neste trabalho foram tomadas com uma câmera Nikon D90 com lentes AF-S Micro Nikkor 60mm f/2.8G ED.

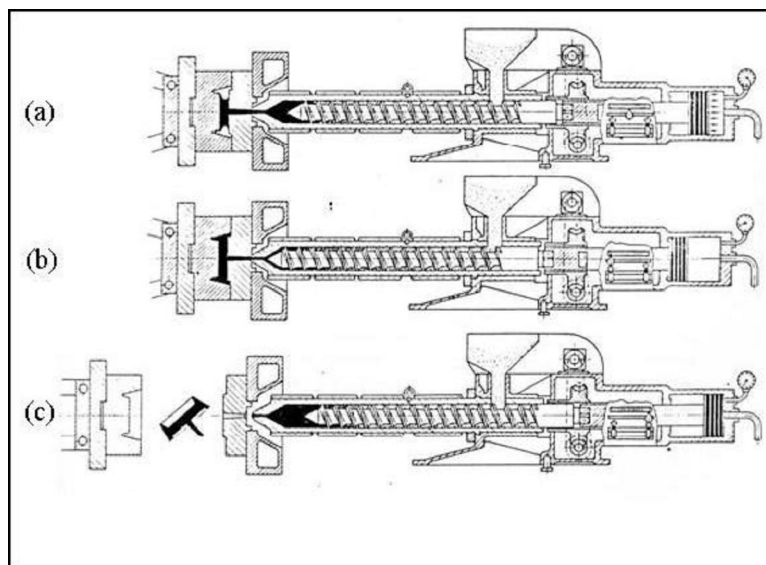


Figura 11. Esquema de uma injetora: (a) Fechamento do molde e início do processo de injeção; (b) Preenchimento da cavidade do molde; (c) Abertura do molde liberando o produto injetado.

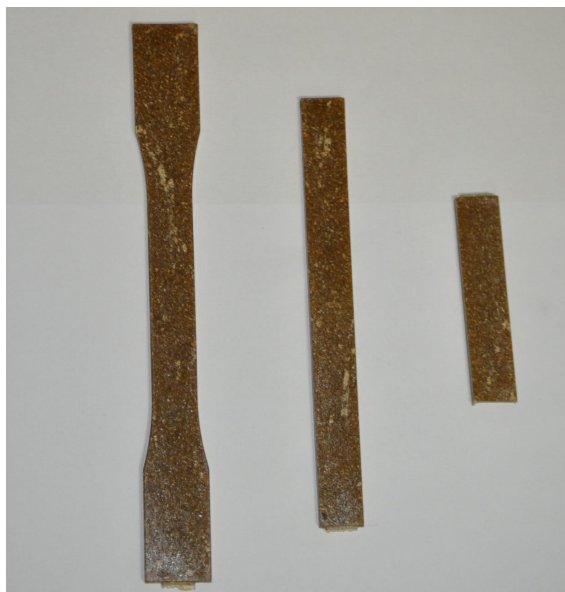


Figura 12. Corpos de prova obtidos através da matriz de injeção, conforme normas ASTM.

4.2.11 Moldagem por compressão dos corpos de prova

Ao escolher-se o melhor compósito, novos testes foram realizados, visando a comparação das propriedades do mesmo, com a matéria prima original do componente automotivo. Para isto, corpos de prova foram fabricados com a matéria prima do componente automotivo e do compósito escolhido, através do processo de moldagem por compressão a 180°C durante 15min em uma prensa Solab modelo SL099 seguido de resfriamento sob pressão até 80°C. A prensa estava acoplada a um banho Solab modelo SLI3022 para resfriamento dos corpos de prova. Este processo foi utilizado devido a falta de disponibilidade da injetora que tinha sido utilizada anteriormente.

4.2.12 Fabricação do componente automotivo

Após a escolha do melhor compósito, foi realizada a injeção do componente automotivo. A primeira peça a ser feita o teste foi a grade de extrator de ar, componente este montado no porta malas do veículo. Não teve-se sucesso na injeção, pois no momento dos *try-outs*, houve entupimento dos canais de injeção, devido as fibras e devido ao projeto do molde e dos bicos de injeção. Sendo assim, a partir da análise do projeto do molde de injeção, optou-se pela fabricação do

componente friso decorativo de painel de porta, onde teve-se sucesso com a injeção utilizando o compósito escolhido.

4.2.13 Propriedades mecânicas dos compósitos

4.2.13.1 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado no Laboratório de Materiais da Renault do Brasil S.A em uma máquina Emic DL2000, célula Trd 23, extensômetro Trd 15. Os ensaios foram feitos conforme a norma ASTM 638M (Tipo I) e os corpos de prova foram tracionados a uma velocidade de 5 mm/min. Os valores de alongamento foram medidos através de extensômetro de 80,0 mm. Para cada compósito avaliado, foram ensaiados dez corpos-de-prova e os resultados encontrados são a média de dez corpos-de-prova para cada compósito.

4.2.13.2 Ensaio de flexão

Os ensaios de flexão também foram realizados no Laboratório de Materiais da Renault do Brasil S.A utilizando a mesma máquina de ensaio de tração (Emic DL2000, célula Trd 23), mas com o dispositivo de flexão. Os ensaios foram feitos conforme a norma ASTM D790 e os corpos de prova foram flexionados a uma velocidade de 13,4 mm/min e distância entre apoios de 50,24 mm. Foram ensaiados dez corpos de prova, para cada compósito avaliado e os resultados encontrados são a média de dez corpos-de-prova.

4.2.13.3 Ensaio de impacto

Os testes de impacto são testes de fratura a alta velocidade que medem a energia para romper a amostra. Nos testes de impacto Izod , um pêndulo com um peso é jogado contra a amostra (com entalhe ou não) e a energia necessária para quebrar a amostra é determinada através da perda de energia cinética do pêndulo. (NIELSEN, 1974).

Os ensaios de impacto foram realizados no laboratório da empresa Peguform do Brasil, em uma máquina de Impacto EMIC, AIC 1, segundo a norma ASTM D256. As

condições de realização foram a 23°C, 50% umidade relativa, com os corpos de prova acondicionados nestas condições por 48 hs. O método do teste foi o tipo A, com pêndulo de 2,7 J, a 150° de inclinação em relação ao CdP na vertical. Os corpos de prova possuíam comprimento de 64 mm, largura de 12,7 mm e espessura de 3,2 mm. Os corpos-de-prova não foram entalhados devido à sua baixa tenacidade. Os resultados encontrados são a média de dez corpos-de-prova para cada compósito. O tipo de fratura era do tipo C, ou seja, com quebra completa.

4.2.14 Densidade

A determinação da densidade relativa aparente dos compósitos foi realizada segundo norma ASTM D792-00 (método por deslocamento de água). Os corpos-de-prova utilizados nesses ensaios foram corpos-de-prova injetados para a caracterização mecânica, com espessura, largura e comprimento iguais (cdp p/ impacto). Utilizou-se no estudo pipeta graduada, uma balança de precisão décimo de miligrama e água desmineralizada. Também realizou-se a medição da densidade para as diferentes amostras de PPMA no Laboratório de Compósitos da Universidade Federal do Paraná.

4.2.15 Absorção de umidade

Baseado na norma ASTM D570-95, realizou-se a medição da absorção de água dos corpos de prova dos diferentes compósitos no Laboratório de Compósitos da Universidade Federal do Paraná. Foi medida a massa na condição inicial, após 24hs, após 1, 2 e 3 semanas.

Foi realizada uma análise de absorção de água dos compósitos pois um dos problemas de compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas é a tendência de ocorrer uma grande absorção de água pelas fibras, o que representa uma desvantagem destes materiais.

4.2.16 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Superfícies de fratura do corpos de prova de ensaios de tração foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura após recobrimento com

ouro em um equipamento JEOL modelo JSM6360 LV a 15KV e 0,65a. Metalizou-se com ouro durante 40s em equipamento Shymadzu IC-50, com ION Coater. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais da Renault do Brasil S.A.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO POLIPROPILENO

O PP utilizado foi o homopolímero, devido ao seu mais baixo custo em relação ao copolímero. Estudos realizados por English, Stark and Clemons (1997), mostraram que não foram encontradas diferenças visuais entre o preenchimento de peças produzidas com o homopolímero ou o copolímero com etileno.

O índice de fluidez encontrado para a amostra de PP H503 foi de 3,4 g/10min, sendo que o fornecido pelo fabricante foi de 3,5 g/10min. A densidade relativa aparente encontrada foi de 0,914 g/cm³, realizada segundo norma ASTM D792-00 (método por deslocamento de água), para uma densidade informada de 0,905 g/cm³. Os corpos-de-prova utilizados nesses ensaios foram corpos-de-prova injetados para a caracterização mecânica, com espessura, largura e comprimento iguais aos dos corpos de prova para os ensaios de impacto. Utilizou-se no estudo pipeta graduada, uma balança de precisão com décimo de miligrama e água desmineralizada.

Através da análise de TGA (Figura 13), podemos identificar a degradação térmica do PP à 471 °C, com pico à 477 °C e perda de massa igual a 98,3%.

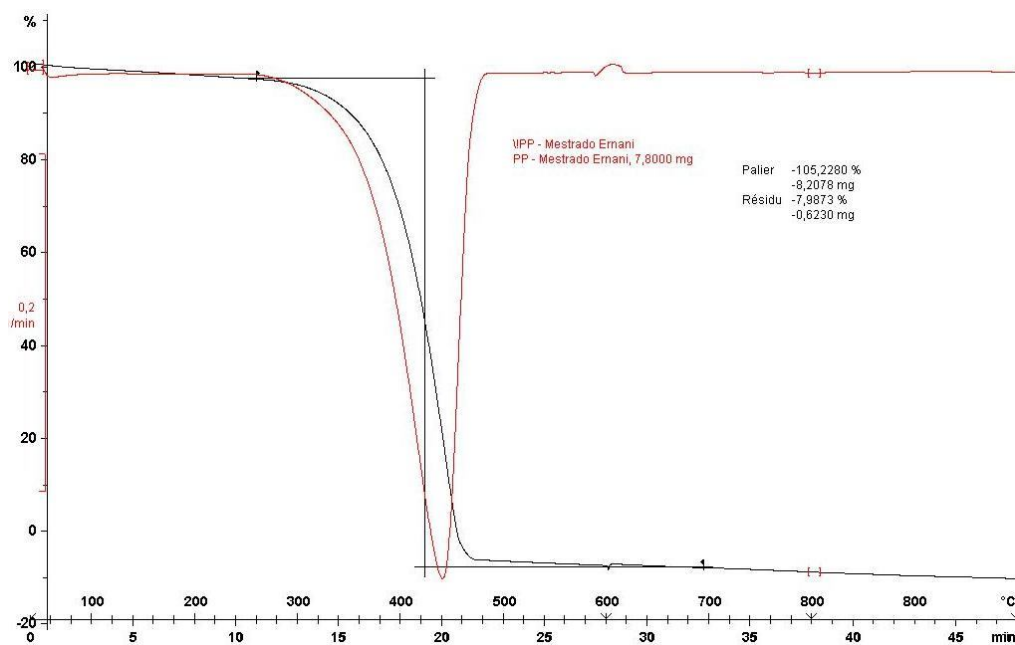


Figura 13. Curva obtida através da análise termogravimétrica (TGA) do polipropileno.

A análise de FTIR do PP (Figura 14) foi realizada visando conhecer os picos e as bandas característica do material, para posterior comparação ao polipropileno maleatado que foi produzido. A faixa de análise que será avaliada fica na faixa de 1700 cm^{-1} que é onde está a carbonila do PPMA, inexistente no PP.

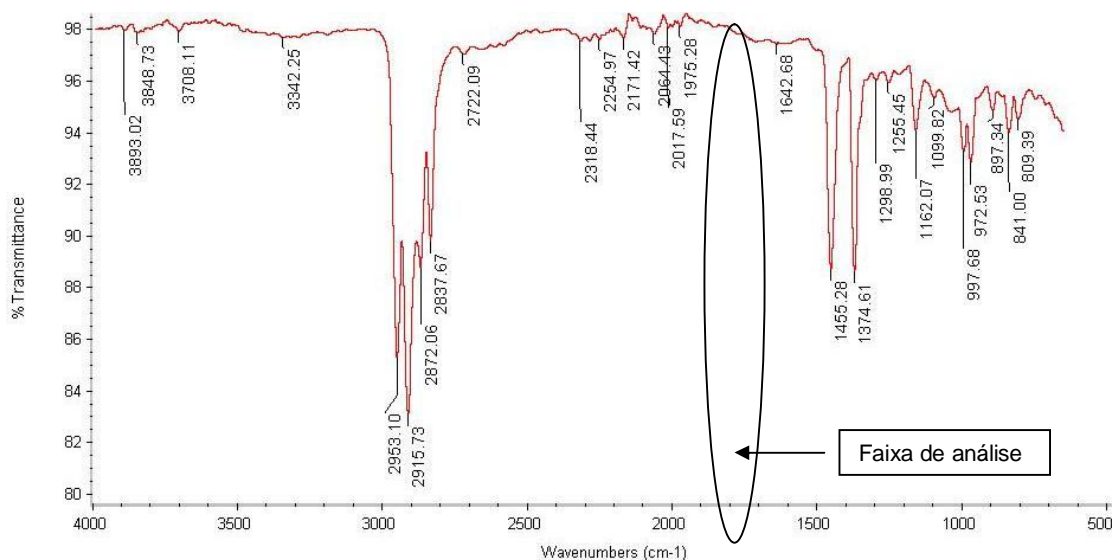


Figura 14. Análise infra vermelho(FTIR) do polipropileno.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA SERRAGEM

A composição química da serragem utilizada foi de 50,1% de celulose, 30,3% de lignina, 9,7% de hemicelulose e 10% de outras substâncias. Estes resultados foram obtidos de estudo realizado anteriormente por outro pesquisador do Departamento de Química da UFPR. A Tab. 4 mostra a composição química da fibra de madeira utilizada neste estudo. Observa-se que o valor de extrativos são quase semelhantes, enquanto os valores de glicose (celulose) e lignina são ligeiramente superiores aos relatados recentemente para a madeira de eucalipto brasileiro (BRITO et al, 2008). Esses dados foram reportados para a madeira usada para a geração de polpa na produção de papel e as propriedades dos materiais lignocelulósicos dependem da idade da planta, condições de solo e das condições experimentais das análises químicas. (SATYANARAYANA e WYPYCH, 2007).

Tabela 4. Composição química da serragem de Pinus

COMPONENTE	VALOR E DESVIO PADRÃO (%)
Umidade	8.49 ± 0.17
Teor de cinzas	0.25 ± 0.01
Solubilidade em água fria	2.83 ± 0.54
Solubilidade em água quente	3.48 ± 0.26
Solubilidade em NaOH 1%	15.00 ± 1.24
Extractivos em Etanol / Tolueno	5.71 ± 0.15
Extrativos totais	6.71 ± 0.07
Lignina insolúvel	28.98 ± 0.01
Cellulose total (holocelulose)	64.06 ± 0.01
α-Cellulose	59.45 ± 0.37
hemicelulose	4.1 ± 0.37

Na tabela 5 temos algumas das principais propriedades das fibras de madeira caracterizadas conforme as normas citadas.

Tabela 5. Propriedades da fibra de madeira

PROPRIEDADES	NORMA	VALOR	UNIDADE
Granulometria	T257 cm-02	60	Mesh
Densidade	D792-00	0,374	g/ cm ³
Teor de umidade	T550 om-03	9,15	%

A serragem de Pinus usada neste estudo apresentou uma distribuição granulométrica onde 39,3% das fibras apresentaram tamanhos entre 40 e 60 mesh, 27,2% das fibras apresentaram tamanhos maior que mesh 40 e 33,5% apresentaram tamanhos menor que mesh 60, conforme podemos ver na Figura 15.

Serragem Original

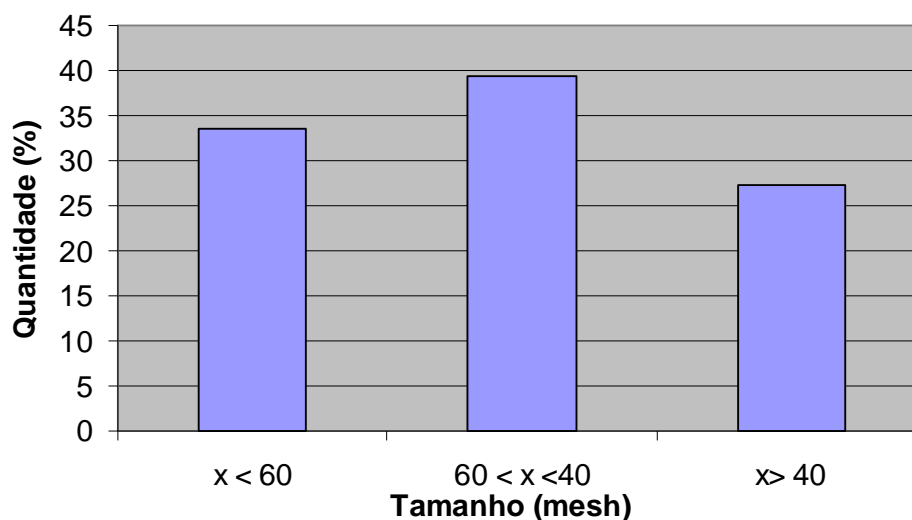


Figura 15. Distribuição de fibras de madeira

Pela análise térmica das fibras “in natura”, podemos identificar na Figura.16 que ocorre uma perda de massa de 13,6% a 97,1 °C referente à perda de água e nas faixas de 200-290 °C, 280-500 °C e 513-563 °C referentes à degradação de hemicelulose, lignina e celulose respectivamente. Uma perda de massa de 70,1% é iniciada a 365,7 °C e é completada a 625,7 °C e a degradação térmica é máxima a 382,9 °C(lignina) e a 628,6 °C (celulose).

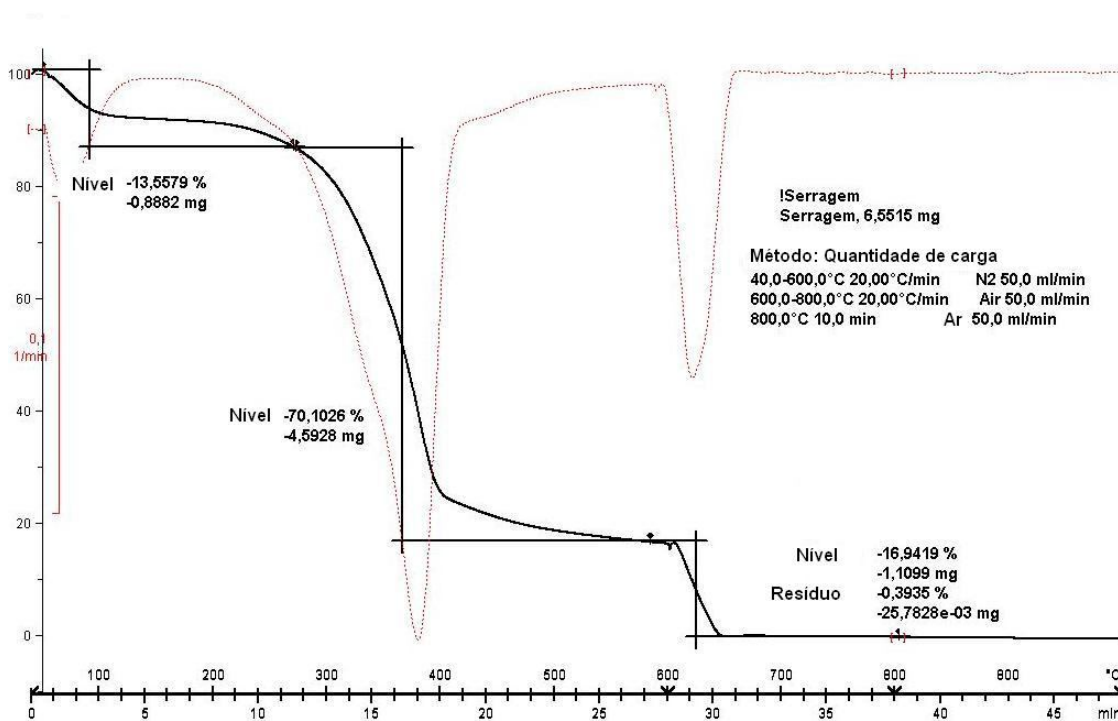


Figura 16. Análise termogravimétrica da serragem

A morfologia das fibras utilizadas pode ser vista pela análise microscópica na Figura 17, onde as fibras têm tamanhos e formas diferentes (Figura 17a) e a superfície da fibra é semelhante ao observado em outras fibras de lignocelulose (Figura 17b), isto é, mostrando os canais longitudinais com defeitos na superfície. A Figura 17c é a seção transversal de uma fibra mostrando a estrutura celular que revela uma parede celular grossa e grande lumen de forma irregular, não tão comumente observada em outras fibras lignocelulósicas, como bagaço de cana de açúcar, sisal e curauá (SATYANARAYANA et al, 2007).

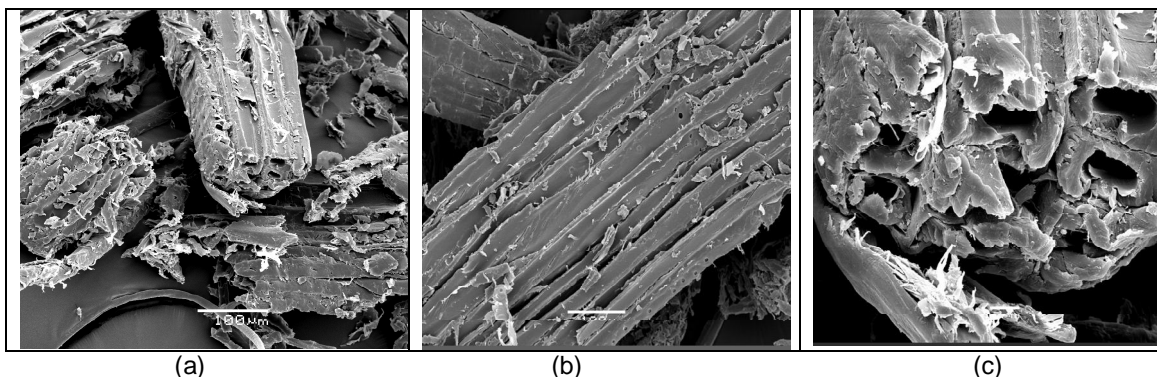


Figura 17. Morfologia de fibras de madeira: (a) A distribuição de tamanho diferente de fibra (x200), (b) estrutura de superfície da fibra (200), (c) Seção transversal de uma fibra mostrando a estrutura celular (1000).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO PPMA

As Figuras 18 (a e b) mostram fotos da extrusão reativa durante a preparação de amostras de PPMA (F2 e F6, respectivamente). Pode ser visto que o filamento da amostra F2 é contínuo, mesmo com a reação química ocorrida na extrusora, mostrando assim uma estabilidade no processamento de extrusão. Já o filamento da amostra F6 é descontínuo, uma vez que não pôde ser adequadamente peletizado devido ao seu peso molecular muito baixo causada pela alta cisão das cadeias poliméricas durante a extrusão reativa. A amostra F2 foi preparado apenas com 0,5% de anidrido maleico, enquanto F6 foi preparado com 0,5% de anidrido maleico e de 1,0% de peróxido de dicumila.

Durante o processo de extrusão reativa, verificou-se que ao sair o material pelo cabeçote, ainda ocorriam reações químicas. No sentido de garantir a reação completa entre o PP com o anidrido maleico, o mesmo material foi reprocessado, visando aumentar o tempo de residência na extrusora. Os PPMA's foram chamados de F2R, F4R, F6R e F8R para 1 reprocessamento e F2R2, F4R2, F6R2 e F8R2 para o 2º reprocessamento.

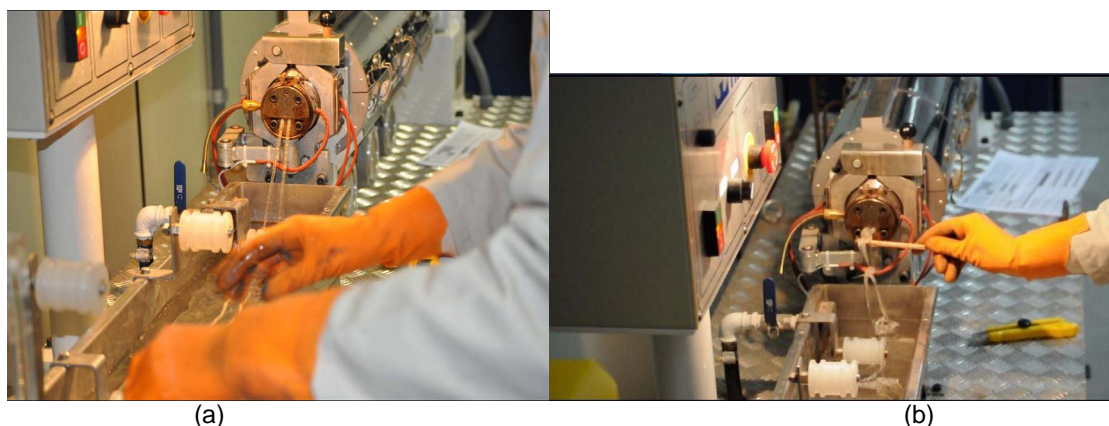


Figura 18. Extrusão reativa de polipropileno maleatado: (a) de filamento reativo (F2), (b) filamento descontínuo (F6).

O índice de fluidez teve um pequeno aumento, se comparado com o do PP ($3,2 \text{ g/cm}^3$), para as amostras F2, F3, F8 a F11 ($5 \text{ a } 6 \text{ g/cm}^3$). Para as amostras F4 a F7, o índice de fluidez se elevou muito, prejudicando assim as propriedades mecânicas do material (Tabela 6). A extrusão reativa e o próprio processamento provocam redução do peso molecular devido aos radicais livres gerados da cisão

das cadeias poliméricas. A temperatura de fusão (T_m) também tende a diminuir quando o peso molecular é reduzido.

Tabela 6. Índice de Fluidez medido das diversas amostras de PPMA e PP.

Amostra	Índice de Fluidez (g/ cm ³)
PP	3,208
F1 (PPMA Comercial)	54,0
F2	5,56
F3	5,04
F4	53,79
F5	27,8
F6	108,1
F7	149,85
F8	6,58
F9	6,54
F10	6,42
F11	5,24

A Figura 19 mostra todas as combinações com MA, peróxidos e PP durante a extrusão reativa, juntamente com o índice de fluidez obtidos para estes.

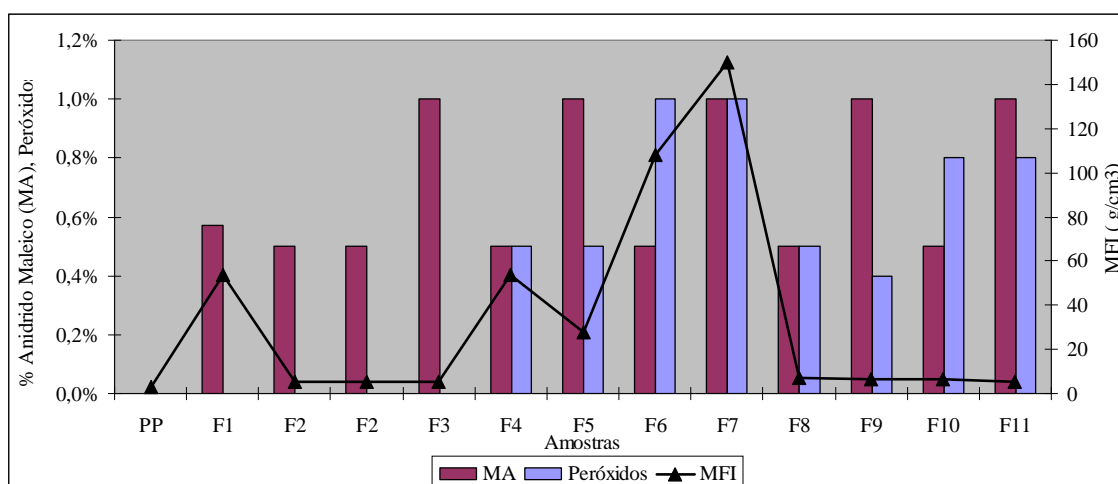


Figura 19. Correlação entre polipropileno, os diversos polipropilenos maleatados e o índice de fluidez.

A Tabela 7 apresenta os dados de DSC e índice de fluidez de algumas amostras. Quando o peso molecular da amostra é menor, o índice de fluidez

aumenta e, portanto, polímeros com maior índice de fluidez podem cristalizar mais facilmente. Assim, os valores de entalpia de cristalização das amostras de PPMA aumentaram em relação ao do polipropileno. A extrusão reativa provoca redução do peso molecular devido aos radicais livres gerados que resultam em cisão das cadeias poliméricas, fato que está em conformidade com o efeito do peso molecular relatado na reologia de extrusão reativa com blendas de PP (SHENG et al, 2008). A temperatura de fusão (T_m) também tende a diminuir quando o peso molecular é reduzido (F2, F4R, F6, F6R e F8). No entanto, os polímeros mais cristalinos tendem a apresentar maior temperatura de fusão. Pode ser visto que F2R, F6R e F8R exibiram maior temperatura de fusão do que F2, F6 e F8, respectivamente, e que o índice de fluidez aumentou ligeiramente para F2R, F4R, F6R. No caso do F8R, o índice de fluidez aumentou em cerca de 269% para F8R comparado a F8, o que sugere que a amostra de PPMA (F8) estava ainda muito reativa, ou seja, continha produtos não reagidos. A utilização de um maior tempo de residência permite que a reação na extrusora se complete e por isso amostras de PPMA foram reprocessadas. A seleção final das amostras de PPMA foi feita com base na sua capacidade de produzir maior resistência à tração nos compósitos finais. Os resultados de F1 sugerem que esta amostra é uma mistura física de polipropileno maleatado e polietileno maleatado, pois há dois picos de fusão cristalina e duas entalpias de cristalização.

Tabela 7. Dados de DSC e MFI das amostras

Amostra	Temperatura fusão - T_m (°C)	Entalpia de cristalização (J/g)	MFI (g/10min)
PP	170,9	- 81,43	3,2
F1 (PPMA commercial)	162/168,3	-52,13/-51,30	54,0
F2	167,6	- 94,79	5,6
F2R	188,9	- 87,86	6,7
F4	171,2	- 92,26	54,8
F4R	168,5	- 88,83	59,3
F6	164,9	- 96,30	108,1
F6R	167,8	-81,81	110,1
F8	168,3	- 91,97	6,6
F8R	186,1	-70,78	17,7

A Tabela 8 apresenta os dados provenientes das curvas de TGA obtidas para todas as amostras estudadas. Pode-se observar que as amostras de PPMA obtidas por extrusão reativa apresentam um aumento de temperatura “onset”, ou seja,

aumento de resistência térmica em relação ao PP. Provavelmente, pode ser devido à presença de produtos químicos que não reagiram nas amostras de F2, F4 e F8, devido ao curto tempo de residência na extrusora. Além disso, a quantidade de PPMA pode ter sido insuficiente para melhorar a adesão interfacial da serragem com o polímero. Este estudo mostrou que a preparação do PPMA nas condições escolhidas (F2 a F11) precisa ser otimizada com relação ao tempo de residência na extrusora. Um novo processamento das amostras de PPMA foi realizado na extrusora, para que os produtos químicos que não reagiram, pudessem reagir e o PPMA sintetizado pudesse funcionar adequadamente como um compatibilizante de PP/ serragem. As amostras reprocessadas uma ou duas vezes foram denominadas de R e R2, respectivamente.

Tabela 8. Dados da TGA das amostras estudadas

Amostras	Materiais (%)	Onset (°C)	Pico (°C)	Perda de massa (%)
PP	---	471	477	98,3
F2	0,5 Anidrido Maleico (MA)	476		100
F4	0,5MA, 0,5DCP	476		100
F6	0,5MA, 1 DCP	476		100
F8	0,5MA, 0,4 BPO	476		100
F1	Amostra comercial	460		99,1
F2R	0,5 MA reprocessado 1x	445		100
F4R	0,5MA, 0,5 DCP reprocessado 1x	470		100
F8R	0,5MA, 0,4 BPO reprocessado 1x	470		100

Todas as amostras de PPMAs (F1 a F11) foram caracterizadas através de análises de espectroscopia na região do Infravermelho para identificar a modificação química do PP que após incorporação de anidrido maleico, exibe uma banda de carbonila como mostra a Figura 20.

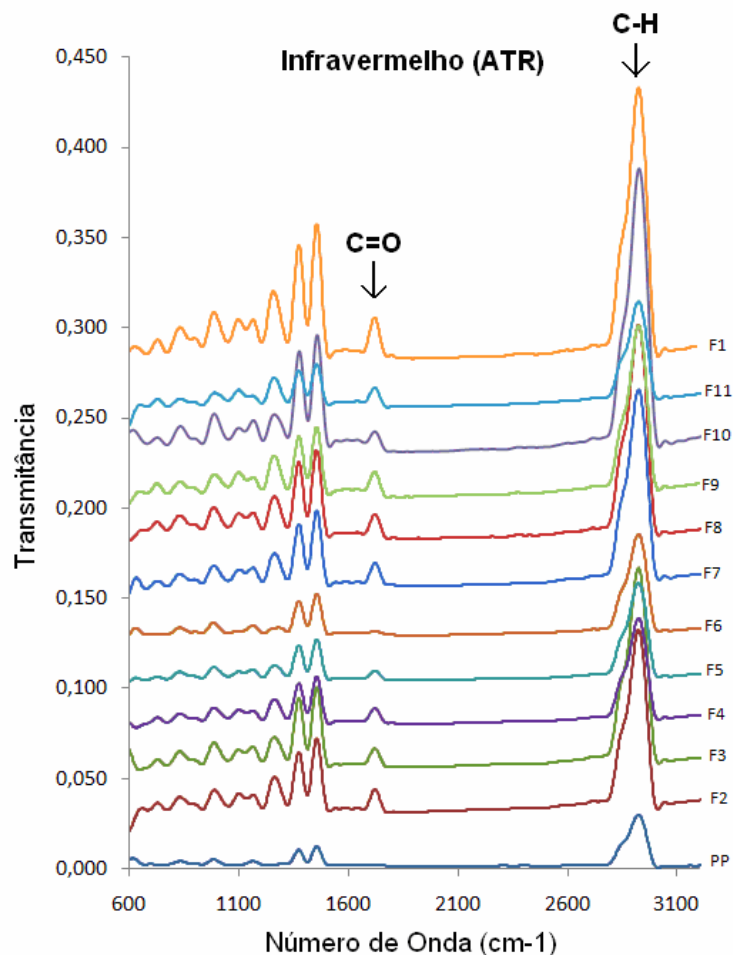


Figura 20. FTIR das diversas amostras de PPMA fabricadas, do PP e do PPMA Comercial.

Pode ser observado que a amostra de PP comercial não exibe a banda de carbonila enquanto que o PPMA comercial (F1) e as amostras obtidas através de extrusão reativa mostram essa banda, exceto a amostra F6 que apesar de ter tido seu índice de fluidez muito aumentado em relação ao PP original, parece não estar maleatado. As amostras de PPMA apresentaram bandas características de anidrido (assimétrica e simétrica estiramento de C = O na faixa de $1770\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$). Todas as amostras de PPMA e PP mostraram bandas características com vibrações simétricas de átomos de H de CH_2 em $2.853 \pm 5\text{ cm}^{-1}$, assimétrica e simétrica deformações do C-H de CH_3 em $1450 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ e $1380\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. . Analisando os espectros da Figura 20 das amostras de PP e de PPMA (F1 a F11) e do PPMA comercial é possível identificar as bandas características de CH_3 em $2962 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C-H simétrico e assimétrico) e em $1450 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ (deformação assimétrica C-H), características de CH_2 em 2926

$\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (vibração assimétrica de átomos de H) e $2853 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (vibração simétrica de átomos de H do polipropileno). Pode ser observado que as amostras que foram preparadas na presença de peróxidos (F4 a F11) não apresentam bandas na região típica de peróxidos aromáticos, ou seja, $1805\text{-}1780 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento assimétrico de C=O) e $1794\text{-}1769 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento simétrico de C=O), mostrando que todo peróxido foi reagido. Finalmente, nenhuma amostra apresentou bandas típicas de anidrido maleico (1793 cm^{-1} , forte e 1871 cm^{-1} , média) sugerindo que não houve anidrido residual não reagido nas amostras.

A partir de uma comparação entre as amostras preparadas (F2 a F11) e da amostra de PPMA comercial (F1), a composição de F2 (0,5% de anidrido maleico) foi selecionada para o revestimento da serragem e para ser usado como compatibilizante do compósito PP/fibra. Como foi preparada sem peróxido, esta composição é vantajosa, pois não somente reduz os custos da preparação como também, reduz o efeito da diminuição do peso molecular do PP devido à geração de radicais livres. Escolheu-se a amostra reprocessado 2 vezes (F2R2), visando eliminar o efeito do pequeno tempo de residência durante a extrusão reativa.

5.4 REVESTIMENTO DAS FIBRAS

O revestimento das fibras com PPMA com a utilização de quantidade mínima de PP que permita o processamento, é importante para melhorar a dispersão de fibras na matriz do PP. O revestimento da serragem com PPMA maximiza a quantidade de compatibilizante próxima às fibras, teoricamente aumentando a adesão fibra/matriz. O revestimento das fibras foi realizado com 20%, 40% e 50% em p/p de fibras de madeira e proporção crescente da PPMA / PP, a partir de 5 / 55 até 80 / 0. A Tabela 9 mostra detalhes da preparação de várias fibras revestidas a partir da quantidade de PPMA utilizado. Analisando a tabela 9, pode ser verificado que o compatibilizante PPMA que foi preparado ainda está muito reativo e apenas pequenas quantidades (5 a 10%) do PPMA poderiam ser usadas nas condições de extrusão mencionadas, porque quando grandes quantidades de PPMA (48%, 64% ou 80%) foram adicionadas, resultaram em polímeros muito reativos e/ou na degradação do material. No entanto, a característica do PPMA estar ainda reativo não é uma boa qualidade, e, novamente, sugere que o tempo de residência não foi suficiente e os produtos químicos que não reagiram, continuam a sua reação

durante a etapa de revestimento. Além disso, o perfil de extrusão e a rotação variavam em função da qualidade do filamento e era impossível usar as mesmas condições para todas as amostras de PP/ serragem.

Tabela 9. Detalhes de revestimento de fibras de madeira

Amostra	%PP	%PPMA	% Fibra	Perfis de temperatura da extrusora (°C)				Rotação (rpm)	Observações
F2E1	0.0	80.0	20	166	166	166	165	15	Degradação do material
F2E2	16.0	64.0	20	167	167	167	167	20	Bolhas e degradação do material
F2E3	32.0	48.0	20	156	156	156	157	10	Vazios, devidos a bolhas
F2E4	40.0	10.0	50	171	171	171	171	10	Fragil (muita madeira)
F2E6	50	10	40	168	168	168	168	18	Ok
F2E5	54.7	5.3	40	168	168	170	170	30	Ok

Um detalhamento da fabricação de algumas amostras de PPMA será feito para elucidação do experimento. Para a fabricação das fibras revestidas (PPMA F4E1) foram feitas modificações na velocidade de extrusão e nas temperaturas de cada zona da extrusora, visando um bom desempenho do material revestido, isto é, aquecimento suficiente para fundir o polímero para se misturar com as fibras, mas sem deixar “ferver” o mesmo devido à reação do anidrido maléico e peróxido de dicumila. A reação deve ocorrer na extrusora e o material deve ser reprocessado se o tempo de residência é menor que o necessário para que no final o polímero saia totalmente modificado, ou seja, sem reagentes residuais. A velocidade de extrusão também foi controlada, pois acima de 15 rpm, ocorria uma maior reação na extrusora, gerando bolhas e vazios no compósito, devido ao efeito de “fervura” (isto significa que estava havendo reação) do material. Já para as fibras revestidas (PPMA F6E1) foram testadas temperaturas mais baixas devido a esta composição possuir 0,5% a mais de reagentes. A 159 °C o material não fundiu o suficiente para fazer um revestimento uniforme das fibra. As temperaturas ideais ficaram em torno de 161°C.

Com o resultado dos testes acima, onde encontrou-se o equilíbrio entre quantidade de PPMA e de serragem utilizado e também, considerando que objetivava-se ter 20% de fibra no composto final, 40% p/p foi a quantidade de fibra a ser

revestida pelo processo de extrusão e assim foi variando-se a quantidade de PPMA, onde usou-se 3 níveis; 20%, 10% e 5,4% (Figura 21). Também foi realizado o revestimento das fibras utilizando o PPMA comercial (F1) e o polipropileno (F0).

% Material ->	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
F2R2 E5	Fibra (40%)								PPMA(5,4%)	PP (54,6%)										
F1 E1																				
% Material ->	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
F2R2E8	Fibra (40%)								PPMA(10%)	PP (50%)										
F1 E3																				
% Material ->	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
F2R2E7	Fibra (40%)								PPMA(20%)	PP (40%)										
F1 E2																				

Figura 21. Composição dos 3 níveis de revestimento das fibras, em função da quantidade de PPMA.

Para as fibras revestidas também fez-se a análise de DSC. A temperatura de fusão (T_m) também pode diminuir quando as fibras de madeira estão presentes na amostra, que perturbam o empacotamento do polipropileno (F4E1, F2E5) (Tabela 10).

Tabela 10. Dados de DSC das fibras revestidas

Amostra	Temperatura fusão - T_m (°C)	Entalpia de cristalinização (J/g)	MFI (g/10min)
PP	170.9	- 81.43	3.2
F2E5	166.9	- 30.10	-
F4E1	168.6	- 68.20	-
F6E1	167.5	-58.61	-
F8E1	172.8	- 54.55	-

A adição de fibras de madeira às amostras de polipropileno maleatado (F6E1, F8E1, F2E5) reduz a estabilidade térmica, comparado com a da fibra revestida apenas com PP e serragem (Tabela 11). Provavelmente, pode ser devido à presença de produtos químicos que não reagiram nas amostras de F2, F4 e F8, devido ao curto tempo de residência na extrusora.

Tabela 11. Dados da TGA das fibras revestidas

Amostras	Materiais (%)	Onset (°C)	Pico (°C)	Perda de massa (%)
PP + fibra de madeira	---	390/490		39,4/61,1
F2E5	54,7PP + 5,3PPMA(F2) + 40 fibra de madeira	360/484		47,3/47,3
F6E1	55PP + 5PPMA(F6) + 40 fibra de madeira	380/484		31,5/67,1
F8E1	55PP + 5PPMA(F8) + 40 fibra de madeira	396/480		27,9/72,0

5.5 AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos produzidos através de extrusão com serragem previamente revestidas com PP/PPMA não apresentaram indícios de degradação térmica pois não foi observada alteração de cor ou cheiro. Foi observado que os corpos de prova injetados apresentaram vazios na região da fratura indicando que a injeção não foi ideal (Figura 22).



Figura 22. Imagem transversal do corpo de prova de tração após ensaio

Desta forma, as propriedades mecânicas apresentadas consideraram uma área do corpo de prova que continha vazios e portanto, os valores reais são maiores que os mostrados.

As avaliações foram divididas em 3 estudos, como já citado na seção 4.2.9.

- 1 Análise do efeito do reprocessamento na fabricação de PPMA através da extrusão reativa, utilizando F2, F2R e F2R2 (PPMA com 0,5% de anidrido maleico)
- 2 Análise do efeito da quantidade de anidrido maleico e 2 tipos de peróxidos (PPMA com 0, 5% e 1% de anidrido maleico e/ou peróxido de dicumila e/ou peróxido de benzoila.
- 3 Análise do efeito da % de PPMA em compósitos (Compósitos com 2,7%, 5% e 10% de PPMA).

Visando identificar o efeito do reprocessamento durante a fabricação das amostras de PPMA no comportamento das propriedades mecânicas dos compósitos, foram realizados ensaios mecânicos, cálculo de absorção de umidade e densidade. Juntamente com o PPMA escolhido para revestimento das fibras, incluiu-

se quantidade suficiente de PP de modo que as amostras de compósitos finais tivessem 20% de serragem.

Através da análise dos resultados da Tabela 12, podemos verificar que o compósito que utilizou o PPMA que foi reprocessado 1x teve melhores resultados para módulo (tração e Flexão), resistência ao impacto e flexão, ficando com propriedades inferiores somente para resistência à tração. Assim pode-se indicar que o efeito de concluir bem a reação química quando da fabricação do PPMA, gerou um material com melhores propriedades de agente de acoplamento fibra/matriz, pois os materiais que foram reprocessados (1 ou 2 vezes) tiveram melhores propriedades.

Tabela 12. Dados de propriedades mecânicas dos compósitos segundo processamento do PPMA.

Amostra	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência ao Impacto (KJ/mol)	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo em Flexão (MPa)
F2E5C1 (Compósito com PPMA s/ reprocessar)	29,30±1,1	1,43±0,4	14,84 ± 3,1	30,88 ± 0,8	671,5± 102
F2RE5C1 (Compósito com PPMA reprocessado 1x)	29,42 ± 4,4	2,22±1,0	18,49 ± 1,5	31,94 ± 0,8	716,1± 2,0
F2R2E5C1(Compósito com PPMA reprocessado 2x)	29,66 ± 1,1	1,93±0,3	14,62 ± 2,1	30,02 ± 0,8	688,1± 31

Já para a avaliação de absorção de água, a Figura 23 mostra que o compósito com o revestimento de PPMA sem reprocessamento se estabilizou mais rapidamente que o reprocessado uma ou duas vezes já que pode ser observado que os outros dois materiais continuaram a absorver água após a terceira semana. No entanto, a diferença de peso das 3 amostras é pequena.

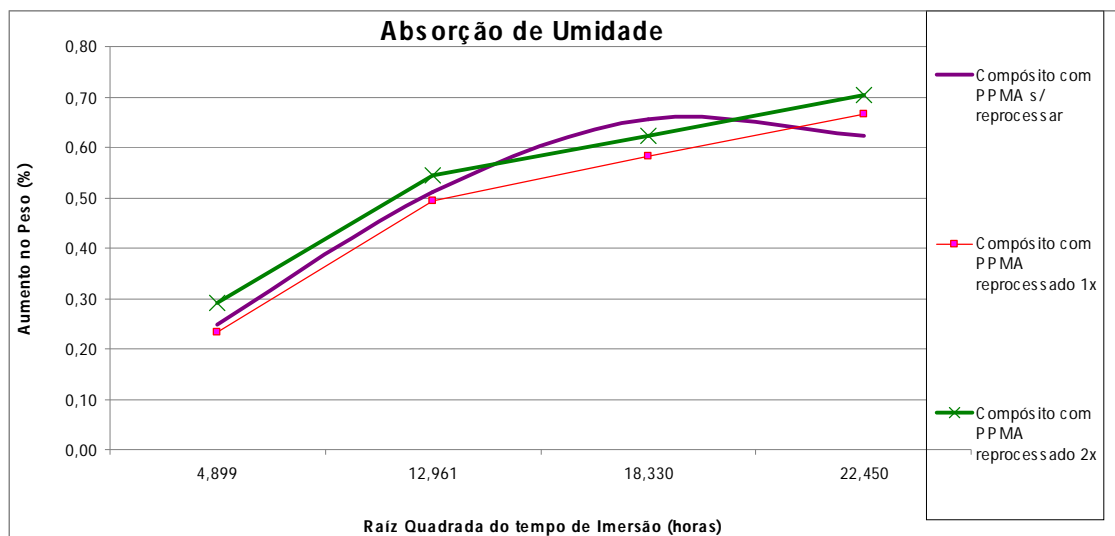


Figura 23. Absorção de água pelos compósitos a partir do tipo de PPMA utilizado no revestimento das fibras.

Com o objetivo de verificar a homogeneidade dos compósitos em relação à dispersão de fibras na matriz, foram medidas as densidades dos compósitos e comparadas às densidades teóricas calculadas pela expressão (1):

$$\rho_{\text{compósito}} = 0,20\rho_{\text{serragem}} + 0,10\rho_{\text{PPMA}} + 0,7\rho_{\text{PP}} \quad (1)$$

onde $\rho_{\text{PP}} = 0,905 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{serragem}} = 0,374 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{\text{PPMA comercial}} = 0,908 \text{ g/cm}^3$

Para o estudo acima podemos ver que o compósito com PPMA reproprocessado 2 vezes apresentou maior densidade em relação aos demais (Figura 24), mostrando uma maior compactação do material e união das fibras junto a matriz.

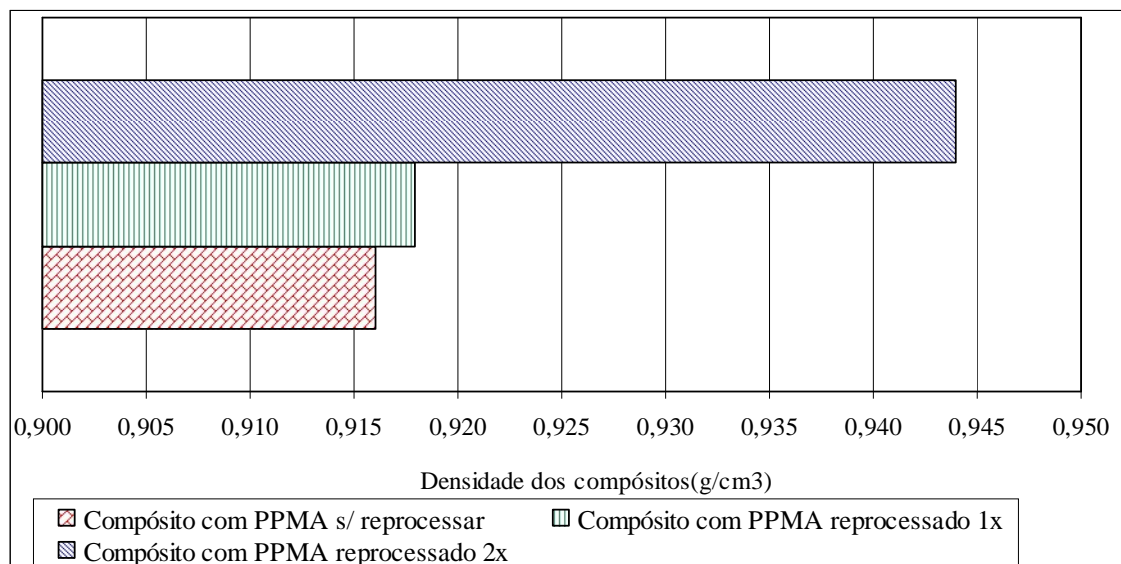


Figura 24. Densidade dos compósitos fabricados com PPMA com quantidades diferentes de reprocessamento.

No segundo estudo, onde foi avaliado o efeito da quantidade de anidrido maleico e de 2 tipos de peróxidos (Dicumila e Benzoila), podemos ver na Tabela 13 os resultados de ensaios de tração e flexão de alguns compósitos preparados com 20% p/p de serragem previamente revestida com o PPMA/PP em matriz de PP. Considerando os desvios padrões, o compósito preparado com o PPMA F4 apresentou o melhor desempenho em tração (34,0 MPa), seguido do compósito preparado sem adição de PPMA. O compósito preparado sem PPMA (F0C1) apresentou melhor resultado nos testes de impacto. A adição de fibra pode aumentar a resistência ao impacto por dois mecanismos de dissipação de energia: 1. As fibras podem ser arrancadas (pull-out) da matriz e dissipar energia durante a fricção mecânica. Ao mesmo tempo, o seu arrancamento previne a concentração de tensão nas áreas ao longo da fibra; 2. As fibras dissipam energia durante o processo de descolagem (*dewetting*) tendendo a cessar a propagação da trinca. As fibras também tendem a reduzir a resistência ao impacto por outros dois mecanismos: 1. Reduzem drasticamente o alongamento até a ruptura e assim podem reduzir a área sobre a curva tensão-deformação; 2. A concentração de tensão ocorre nas extremidades das fibras, áreas de adesão fraca e regiões onde as fibras se tocam. Assim, dependendo da natureza do compósito e do tipo do teste de impacto, as fibras podem diminuir ou aumentar a resistência ao impacto (Nielsen, 1974). O compósito que apresentou melhor resultado em ensaio de flexão foi o F4R2E2C1

seguido pelo compósito F2R2E7C1 que ficou próximo ao F0C1. Estes resultados sugerem que os vazios dos corpos de prova (15 a 20% da superfície de fratura) alteraram muito as análises, o que pode ser verificado também pelos desvios padrões distintos e algumas vezes elevados.

Tabela 13. Dados de propriedades mecânicas dos compósitos avaliados segundo o tipo de PPMA fabricado.

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência ao impacto (KJ/mol)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo em flexão (MPa)
F2R2E7C1 (Compósito com PPMA c/ 0,5% AM)	30,4 ± 0,8	1,94 ± 0,6	15,9 ± 2,7	32,0 ± 0,9	752,1 ± 25,6
F4R2E2C1 (Compósito c/ PPMA c/ 0,5% AM + 0,5% Per. Dicumila)	30,8 ± 3,2	1,95 ± 0,6	15,8 ± 1,8	33,2 ± 2,0	741,0 ± 62,8
F8R2E2C1 (Compósito c/ PPMA c/ 0,5% AM + 0,5% Per. de Benzoila)	27,2 ± 1,2	2,06 ± 0,7	12,9 ± 2,7	30,5 ± 1,2	679,0 ± 32,1
F1E2C2 (Compósito com PPMA comercial c/ 0,57% AM)	29,7 ± 1,4	2,12 ± 0,7	14,1 ± 2,9	31,2 ± 1,6	729,0 ± 48,4
F0C1 (Compósito sem PPMA)	29,6 ± 2,4	1,85 ± 0,6	15,6 ± 4,1	31,9 ± 1,0	731,0 ± 27,1

A Tabela 14 mostra as densidades teórica e experimental dos compósitos da Tabela 12. Pode ser observado que a densidade teórica de todos os compósitos é maior que a medida indicando que os materiais têm menos que 20% de serragem na sua composição. Como foi comentado, os corpos de prova injetados apresentaram vazios e como o ar é mais leve que o PP e do que a serragem, a tendência seria a densidade diminuir e não aumentar, reforçando a hipótese que de fato, o material contém menos que 20% de serragem.

Tabela 14. Densidade teórica e experimental dos compósitos.

Amostra	Densidade teórica (g/cm ³)	Densidade medida (g/cm ³)
F2R2E7C1 (Compósito com PPMA c/ 0,5% AM)	0,956	0,779
F4R2E2C1 (Compósito c/ PPMA c/ 0,5% AM + 0,5% Per. Dicumila)	0,914	0,795
F8R2E2C1 (Compósito c/ PPMA c/ 0,5% AM + 0,5% Per. De Benzoila)	0,920	0,792
F1E2C2 (Compósito com PPMA comercial c/ 0,57% AM)	0,914	0,799
F0C1 (Compósito sem PPMA)	0,929	0,799

Na avaliação da absorção de água (Figura 25), verificou-se comportamentos diferentes para os distintos compósitos. O compósito sem agente de acoplamento (sem PPMA) se estabilizou antes que os demais embora tenha sido o segundo em termos de maior absorção de água. O compósito F8R2E2C1 foi o que absorveu mais água. O material que absorveu menos água foi o F4R2E2C1 seguido do F2R2E7C1 e do F1E2C2. No entanto, é preciso ressaltar que os corpos de prova imersos em água continham vazios que aumentam a absorção de água e assim, estes resultados podem estar mascarados.

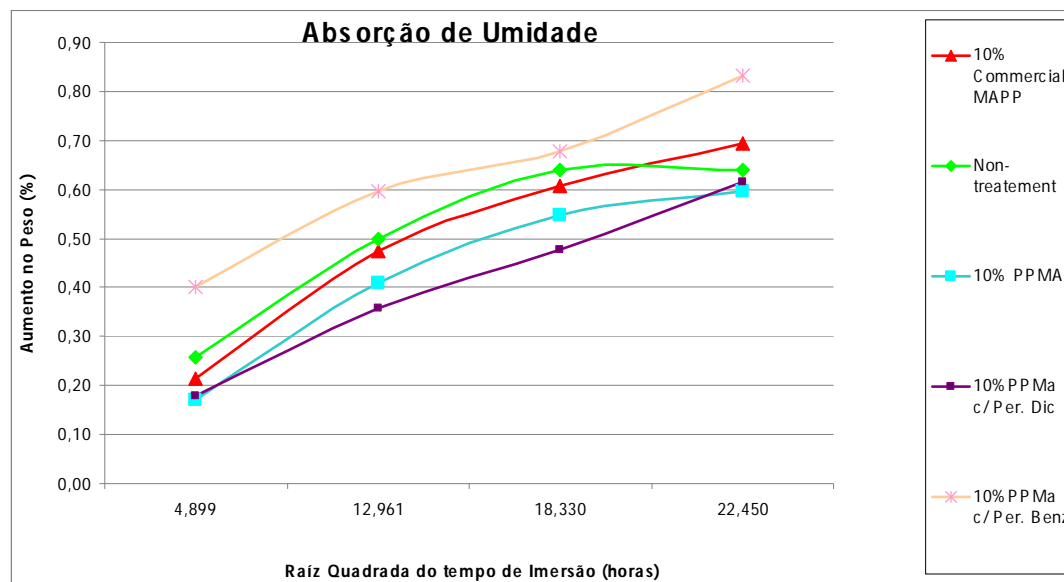


Figura 25. Absorção de água pelos compósitos

As micrografias de MEV das Figuras 26 a 30 mostram a imagem de topo das superfícies fraturadas após ensaio de tração. A imagem do compósito F0C1 apresenta uma distribuição de fibras não homogênea e há fibras de madeira aparentemente soltas, sem adesão à matriz de PP. O compósito F1E2C2 mostra a superfície de fratura onde as fibras de madeira estão mais homogêneas e mais aderidas à matriz, mas são evidentes os vazios. O compósito F2R2E7C1 mostra os vazios na superfície de fratura, uma distribuição mais homogênea de fibras e maior adesão das fibras à matriz de PP. Este resultado sugere que o revestimento prévio da serragem com polímero facilita a dispersão das fibras no PP e que o compatibilizante F2R2 desempenhou sua função de promover a adesão fibras/PP. O compósito F4R2E2C1 mostra uma superfície de fratura com vazios e há uma região quase sem fibras. O compósito F8R2E2C1 teve poucos vazios, uma distribuição homogênea com boa adesão à matriz.

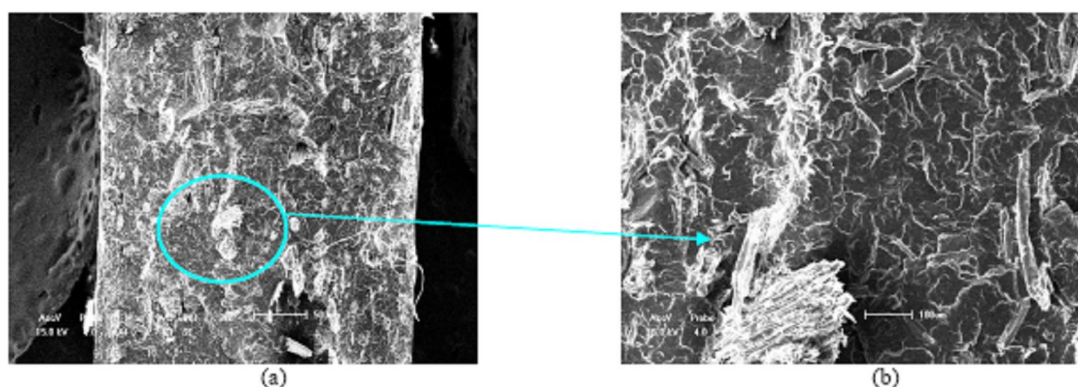


Figura 26. MEV para F0C1 (sem agente acoplamento); 44x (a); 200x (b).

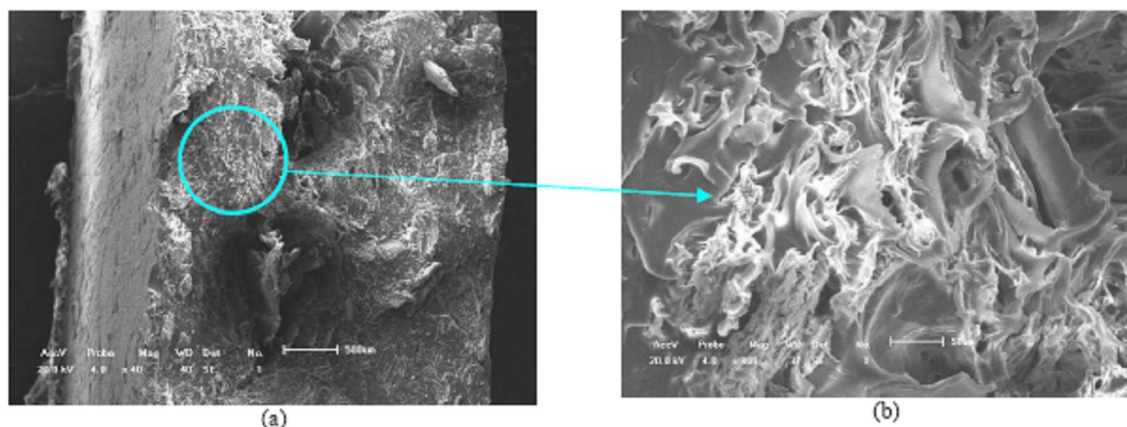


Figura 27. MEV para F1E2C2 (com PPMA comercial); 44x (a); 200x (b).

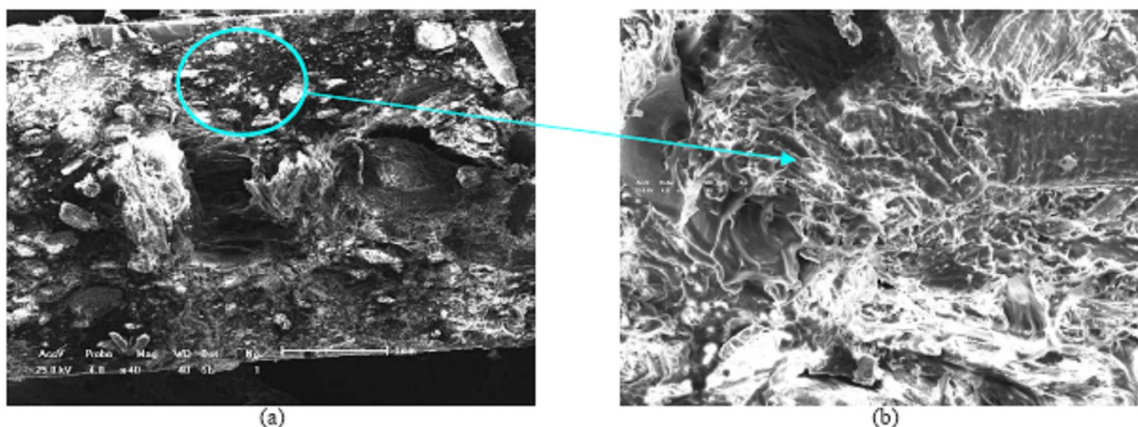


Figura 28. MEV para F2R2E7C1, 40x (a); 200x (b).

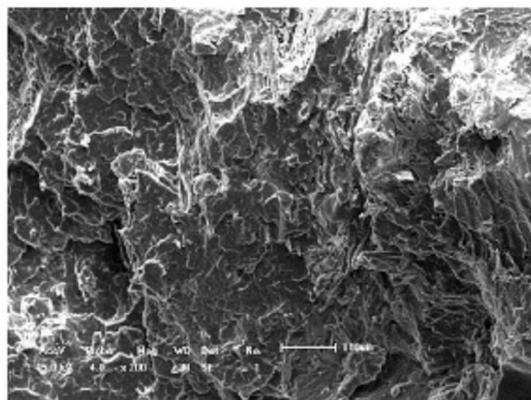


Figura 29. MEV (200x) para F4R2E2C1

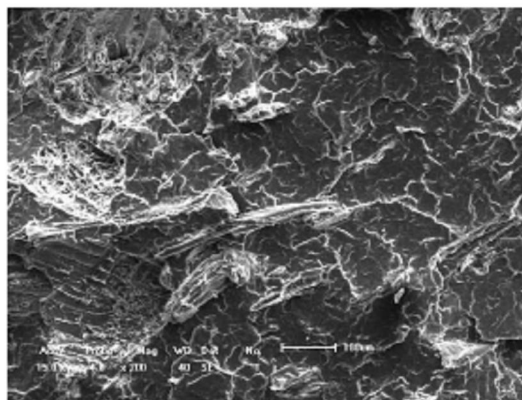


Figura 30. MEV (200x) para F8R2E2C1

O terceiro e último estudo foi realizado, onde avaliou-se o efeito da porcentagem de PPMA nos compósitos. Na Tabela 15 pode ser observado um pequeno aumento na resistência à tração e flexão para os compósitos com 2,7% do PPMA comercial. Esse comportamento sugere que esse material pode ter tido uma melhor dispersão da serragem na matriz do que os compósitos contendo 5% e 10% do mesmo material, que apresentaram menores valores. Também os valores de densidade teórica e experimental foram avaliados. Comparando a resistência à tração de amostras preparadas com F2R2 com o preparado com F1, pode concluir-se que o compatibilizante que foi fabricado mostrou melhores propriedades, porque, quando a quantidade de F2R2 é aumentada, aumenta a resistência à tração. Infelizmente, todas as amostras injetadas apresentaram vazios na área fraturada, o que reduziu a sua verdadeira área de tensão, contribuindo para uma menor resistência à tração do que a real. No caso das propriedades de flexão, os compósitos com maior quantidade de PPMA preparados apresentaram maior

resistência à flexão do que aqueles preparados com amostras de F1. Estes vazios não estão presentes e, portanto, estes resultados são mais confiáveis, embora os valores de densidades mostram que a quantidade de serragem nestes compósitos parece ser inferior a 20%. Em relação ao módulo, algumas variações foram observadas devido à não tão boa dispersão de fibras. O melhor desempenho do PPMA comercial em relação a algumas amostras de PPMA preparadas por extrusão reativa foi provavelmente devido ao seu baixo peso molecular (mais alto índice de fluidez, 54 g/10min) que facilitou o molhamento das fibras na etapa de revestimento e também, a dispersão das fibras revestidas na matriz de PP.

Tabela 15. Resistência à tração e a flexão, módulo de elasticidade e módulo em flexão para amostras com diferentes quantidades de PPMA.

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência ao impacto (KJ/mol)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo em flexão (MPa)
F0C1 (Compósito sem PPMA)	29,6 ± 2,4	1,85±0,6	15,6 ± 4,1	31,9 ± 1,0	731,0 ± 27,1
F2R2E5C1 (Compósito c/ 2,7 % de PPMA)	29,6 ± 1,1	1,93±0,3	14,6 ± 2,1	30,0 ± 0,8	688,1 ± 31,7
F1E1C1 (Compósito c/ 2,7% de PPMA comercial)	31,9 ± 0,8	2,13±1,6	14,0 ± 2,7	33,5 ± 0,5	781,3 ± 32,3
F2R2E8C1 (Compósito c/ 5 % de PPMA)	29,4 ± 0,9	1,89±0,67	19,7 ± 4,4	30,5 ± 0,7	696,9 ± 28,8
F1E3C3 (Compósito c/ 5% de PPMA comercial)	28,2 ± 0,5	2,84±1,7	12,1 ± 4,0	32,2 ± 0,6	762,1 ± 26,8
F2R2E7C1 (Compósito com 10% de PPMA)	30,4 ± 0,8	1,94±0,6	15,9 ± 2,7	32,0 ± 0,9	752,1 ± 25,6
F1E2C2 (Compósito com 10% de PPMA comercial)	29,7 ± 1,4	2,12±0,7	14,1 ± 2,9	31,2 ± 1,6	729,0 ± 48,4

A densidade da matriz/fibra e dos compósitos foram também avaliadas (Figura 31), conforme a norma ASTM D618-96. Avaliou-se a densidade teórica e a densidade medida dos compósitos preparados. O polipropileno possui densidade de 0,905 g/cm³ e as fibras 0,374 g/cm³. A densidade teórica para os compósitos é de 0,798 g/ cm³. Comparando-se com as densidades medidas, constatou-se que a teórica tem densidade inferior, o que sugere que a concentração de serragem foi menor que 20% p/p. Pode ser verificado também que os compósitos preparados

com o PPMA comercial apresentaram densidade menor que os preparados com o PPMA obtido por extrusão reativa (F2). De fato, o PPMA comercial é menos denso que o PPMA preparado e seu peso molecular é menor. O índice de fluidez do PPMA comercial é de 54 g/10min enquanto que o do PPMA obtido sem reproprocessamento (F2) é de 5,6 g/10min e o reproprocessado uma vez (F2R) é de 6,7 g/10min. O reproprocessamento de F2 reduziu o peso molecular do polímero provavelmente porque havia anidrido maleico não reagido em F2, devido à cisão de cadeias gerada durante o próprio reproprocessamento. Avaliando os resultados da densidade geométrica (Figura 04), podemos concluir que o PPMA que foi fabricado teve um maior aumento na densidade que o PPMA comercial. Estes resultados afetam também nas outras propriedades, visto que a homogeneidade de distribuição de fibras na matriz influencia nas resistências ao impacto, à flexão e à tração entre outras propriedades.

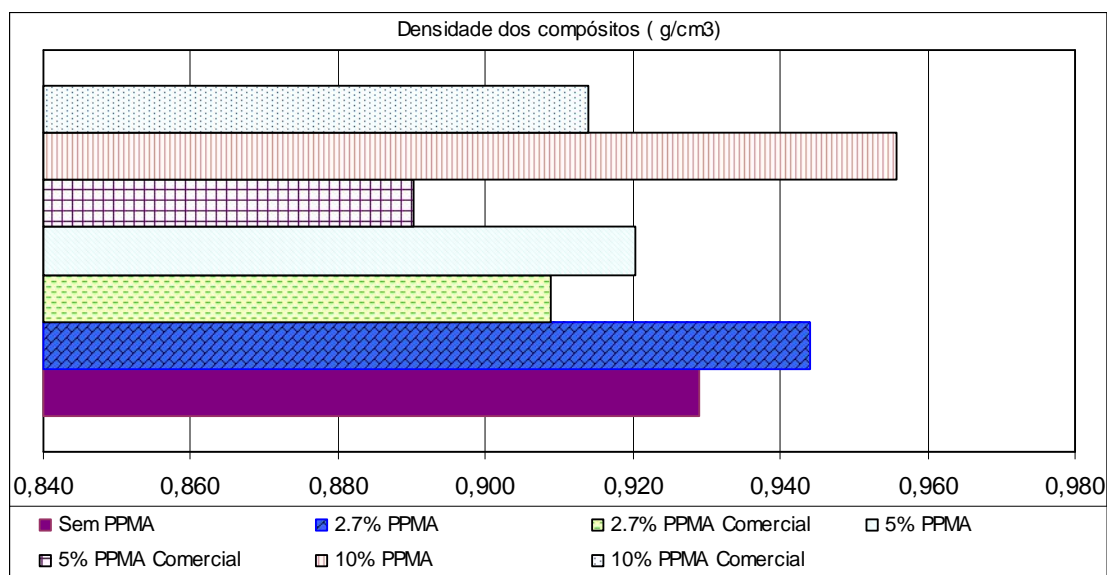


Figura 31. Densidade dos compósitos para diferentes quantidades de PPMA.

Continuando a análise, verificou-se comportamentos diferentes para os distintos compósitos no quesito absorção de água (Figura 32). O compósito sem agente de acoplamento (sem PPMA) se estabilizou antes que os demais embora tenha sido o segundo em termos de maior absorção de água. O compósito F8R2E2C1 foi o que absorveu mais água. O material que absorveu menos água foi o F4R2E2C1 seguido do F2R2E7C1 e do F1E2C2. No entanto, é preciso ressaltar

que os corpos de prova imersos em água continham vazios que aumentam a absorção de água e assim, estes resultados podem estar alterados.

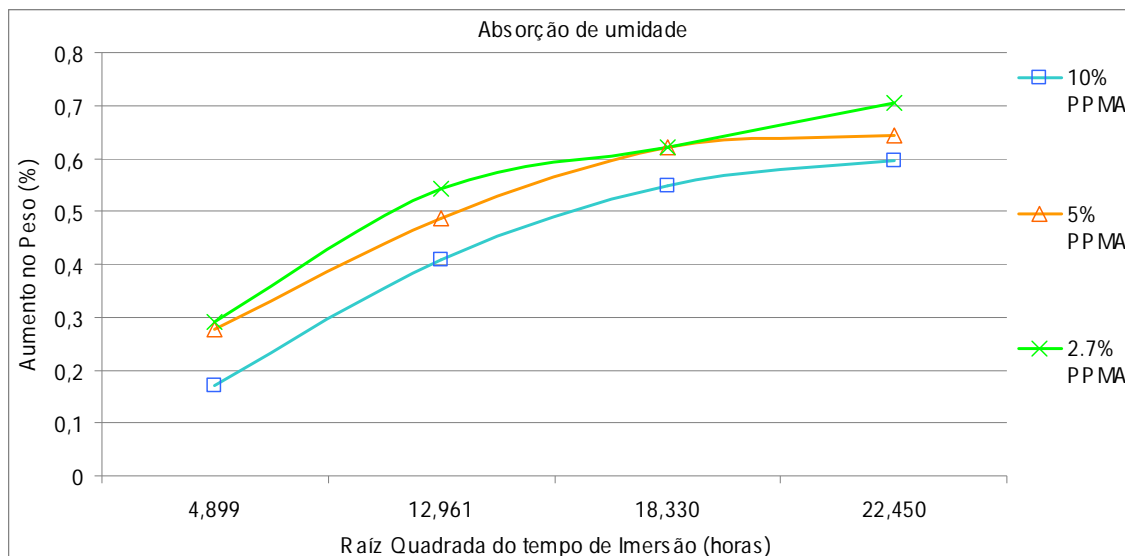


Figura 32. Absorção de água pelos compósitos

5.6 APLICAÇÃO DE COMPÓSITO PP/SERRAGEM EM COMPONENTE AUTOMOTIVO

Nesta fase, corpos de prova foram fabricados com amostra de F2R2E7C1 (melhor compósito) e com a matéria prima do componente grade de extrator de ar, que contém 20% de carga mineral e 80% PP. Os corpos de prova foram moldados por compressão, pois devido à indisponibilidade do equipamento de injeção utilizado em toda as etapas anteriores e ao fato que os corpos de prova injetados foram obtidos com vazios, optou-se em realizar os corpos de prova pelo processo de compressão, respeitando as normas de confecção, para ensaios de tração, flexão e impacto conforme mostrado no capítulo de Materiais e Métodos. O compósito com fibras naturais apresentou maior resistência à ruptura, tanto para tração, como para flexão em relação à matéria prima do componente original (Figura 33) preparada com PP e 20% de talco. Os valores obtidos com os corpos de prova injetados foram deixados como referência e pode ser observado que são mais altos do que dos corpos de prova obtidos por compressão. Apesar da presença de vazios nos compósitos injetados, o que reduz os valores de resistência dos corpos de prova, a

orientação das cadeias durante a injeção resultou nos valores mais altos observados.

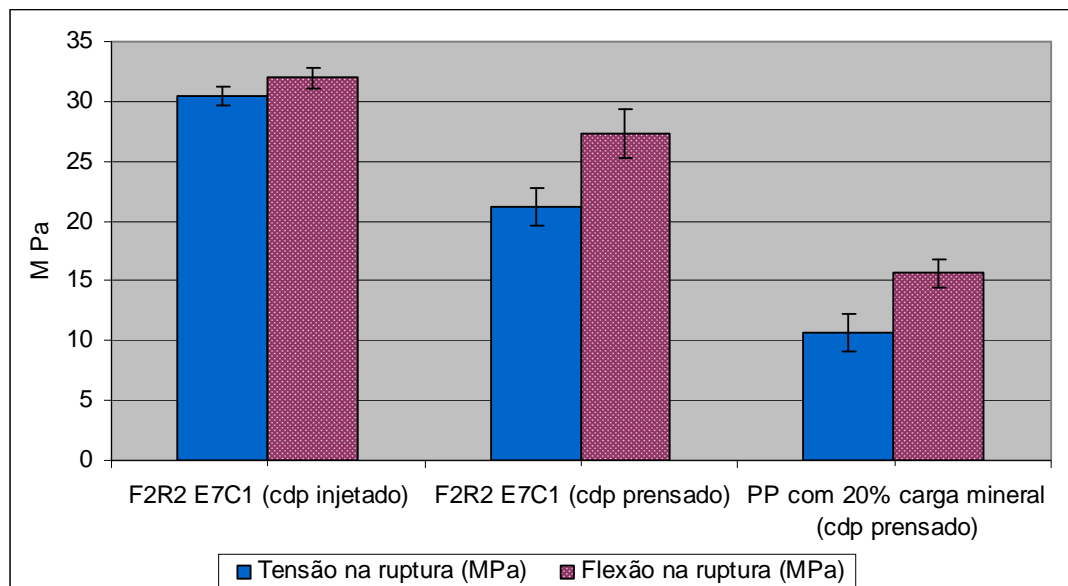


Figura 33. Resistência à tração e a flexão para os corpos de prova para avaliação mecânica das amostras do componente automotivo.

O módulo de elasticidade do compósito PP/madeira teve um aumento muito grande em relação ao módulo do compósito PP/talco.

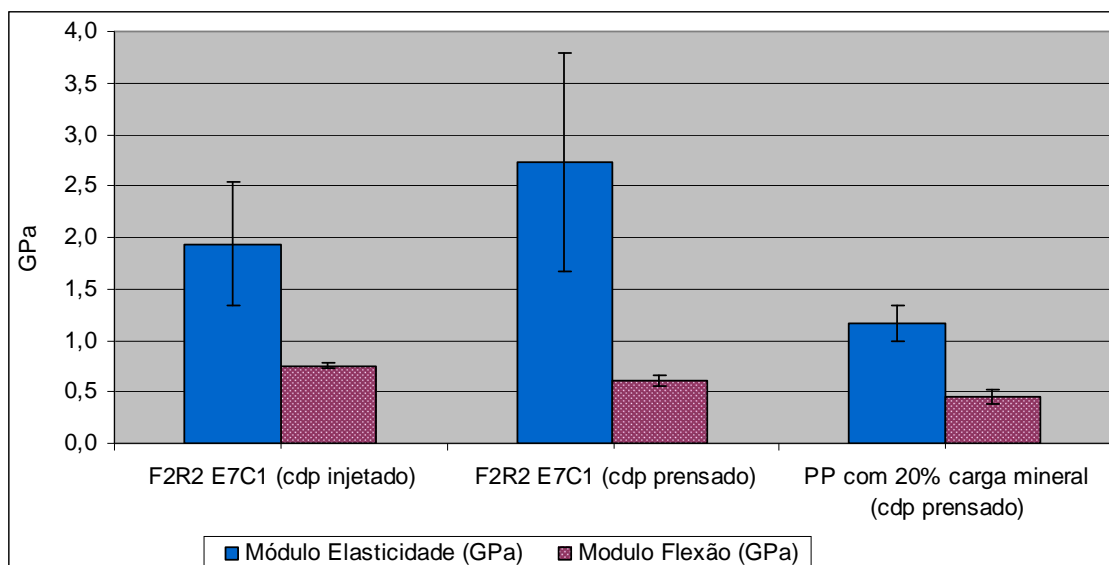


Figura 34. Módulo de elasticidade e flexão para os corpos de prova para avaliação mecânica das amostras do componente automotivo.

Quanto a resistência ao impacto, o compósito com as fibras naturais mostrou-se mais frágil em relação ao compósito PP/talco, mostrando um ponto negativo para a aplicação.

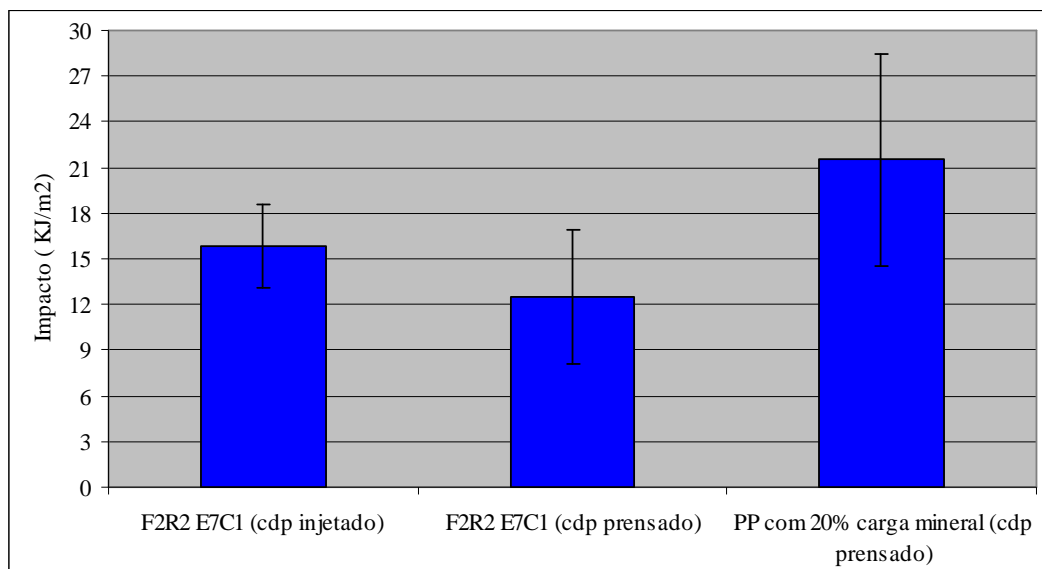


Figura 35. Resistência ao impacto dos corpos de prova para aplicação no componente automotivo.

Foi visto que para todos os ensaios de flexão, tração e impacto, os resultados com corpos de prova injetados foram superiores aos prensados. Seria importante a fabricação dos corpos de prova via injeção, sem vazios, para ter-se uma noção do desempenho do material injetado que represente de forma mais próxima o da peça do componente automotivo que é também injetado. Assim, seria necessário otimizar o processo de injeção dos corpos de prova.

Com a escolha do melhor compósito (F2R2E7C1 = 70%PP + 10% PPMa (0,5%AM) reprocessado 2x + 20%Fibra), realizou-se a produção em grande quantidade (12 kg) do mesmo, para permitir a realização da injeção do componente automotivo.

A primeira peça a ser injetada com o compósito PP/madeira acima foi a grade de extrator de ar mas a injeção não foi bem sucedida pois, devido ao material ter um índice de fluidez mais baixo e a temperatura de processamento não poder ser aumentada devido ao risco de degradação do compósito, o material acabou compactando-se no canal de injeção deste molde, que possuía dimensões pequenas.

Com o conhecimento acima adquirido, avaliou-se os projetos dos moldes do fabricante da peça e assim escolheu-se uma peça/molde que não possuía a restrição acima, que foi o friso decorativo de painel de porta. O mesmo foi injetado sem problemas e com boa qualidade de aspecto e preenchimento de material (Figuras 36 e 37).



Figura 36. Friso decorativo de painel de porta injetado com compósito de fibra natural (peça superior) e com matéria prima atual (polipropileno) (peça inferior).



Figura 37. Detalhe do lado técnico do friso decorativo de painel de porta.

Ensaio para validação do componente foram realizados, visando avaliar o desempenho da peça com o novo material (Tabela 16). Os valores encontrados

foram satisfatórios, confirmando assim a forte aplicabilidade da fibra natural em compósitos poliméricos para a indústria automotiva.

Tabela 16. Validações realizadas a partir do componente injetado com compósito de fibra natural

Ensaio	Valor admissível	Valor obtido
Inflamabilidade	100 mm/min	30, 31 mm/min
Geometria peça	Possibilidade de montagem no painel de porta sem jogos e afloramento	OK!
Aspecto	Sem marcas de linha de fluxo ou rechupe	Algumas linhas de fluxo e esbranquiçamento devido à umidade, pois o material ficou pouco tempo na estufa.

6. CONCLUSÃO

Com todos os experimentos e análises realizadas neste trabalho pode-se tirar as seguintes conclusões:

- ❑ O tempo de residência é um parâmetro importante durante a extrusão reativa na fabricação do PPMA.
- ❑ É possível obter PPMA através de extrusão reativa com bom desempenho como compatibilizante para compósitos PP/madeira igual ou superior ao de um PPMA comercial.
- ❑ Apesar do bom desempenho do PPMA produzido via extrusão reativa, é preciso comparar os custos de produção com os custos do produto importado.
- ❑ A utilização do PPMA durante a etapa de revestimento de fibra promove uma melhor aderência da serragem com a matriz de PP.
- ❑ A temperatura de processamento deve ser devidamente controlada de forma a permitir uma boa mistura das fibras revestidas com a matriz e ao mesmo tempo, evitar a degradação da serragem durante a mistura.
- ❑ Ocorreu uma pequena melhora na resistência à tração e impacto com o revestimento das fibras.
- ❑ A utilização do PPMA reduziu a absorção de água em todos os compósitos estudados, sugerindo a sua eficiência na promoção da adesão fibra/matriz, o que pode garantir uma vida útil mais longa para o produto na prática.
- ❑ O MEV mostrou que a homogeneidade dos compósitos que tiveram a adição de PPMA (F2R2E7C1 e F1E2C2) foi melhor do que nos compósitos sem PPMA e que nesses materiais houve adesão das fibras à matriz de PP.
- ❑ Foi possível fazer a injeção de uma peça automobilística (friso interno do painel da porta) com um compósito PP/fibras de madeira (F2R2E7C1) e o componente, em comparação à peça original feita em compósito PP/talco, foi aprovada preliminarmente nos testes para esta peça.

7. SUGESTÕES

Para futuros trabalhos de fabricação de PPMA e de compósitos, tem-se as seguintes sugestões:

- 1) Realizar o estudo substituindo o PP virgem por polipropileno reciclado.
- 2) Realizar estudo similar para maiores quantidades de serragem no composto final (25% à 35%)
- 3) Avaliar o desempenho mecânico e químico de compósitos PP/serragem reciclados.
- 4) Utilizar um PPMA com maior índice de fluidez como compatibilizante para melhorar a molhabilidade das fibras de madeira com o PPMA/PP durante a etapa de revestimento, possivelmente a dispersão das fibras na matriz e seu desempenho mecânico.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J. **Analysis and Performance of Fiber Composites**. 2. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 1990.

Agencia Nacional de Transportes Terrestres. **Audiência/consulta pública**, cap. 2.5. 2003. Disponível em: <<http://www.antt.gov.br/acpublicas>> Acesso em: 20 out. 2009.

ASSOUN, L.; MANNING, S. C.; MOORE, R. B. Carboxylation of polypropylene by reactive extrusion with functionalised peroxides. **Polymer**, v.39, n.12, p.2571-2577, 1998.

AZIZI, H.; GHASEMI, I.; KARRABI, M. Controlled-peroxide degradation of polypropylene: Rheological properties and prediction of MWD from rheological data. **Polymer Testing**, v.27, n.5, p.548-554, 2008.

BECKERMANN, G.W.; PICKERING, K.L. Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification. **Composites: Part A**, v.39, n.6, p.979-988, 2008.

BEG, M.D.H.; PICKERING, K.L. **The improvement of interfacial bonding, weathering and recycling of wood fibre reinforced polypropylene composites**. New Zealand, 2007. 151 f. PhD thesis, University of Waikato.

BEG, M.D.H.; PICKERING, K.L. Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites: Part I. Effects on physical and mechanical properties. **Composites: Part A**, v.39, n.7, p.1091-1100, 2008.

BILLIANI, J.; FLEISCHMANN, E. Influence of injection rate and melt temperature on polypropylene during injection moulding without packing. **Polymer degradation and Stability**, v.28, n.1, p.67-75, 1990.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J.; THEIS, S. Wood-Filled Thermoplastic Composites. **Mechanics of Composite Materials**, v. 34, p. 270-276, 1998.

BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres Prog. **Polymer Science**, v.24, n.2, p. 221-274, 1999.

BONELLI, C. M. C.; MARTINS, A.F.; MANO, E.B.; BEATTY, C. L. Effect of recycled polypropylene on polypropylene/high-density polyethylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, n.8, p. 1305-1311, 2001.

BURGSTALLER, C. Processing of Thermal Sensitive Materials – a Case study for Wood Plastic Composites. **Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly**, v. 138, n. 4, p. 343-346, 2007.

CALLISTER Jr. W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CARDOSO, A.L. **Pirólise lenta de serragem de eucalipto para obtenção de bioóleo e carvão**. Santa Maria, 2004. 131 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria.

CLEMONS C. Wood-Plastic Composites in the United States. The interfacing of two industries. **Forest Products Journal**, v. 52, n. 6, 2002.

COLOM, X.; CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; CAÑAVATE, J. Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 2, p.161-169, 2003.

CORREA, C. A.; FONSECA, C.N.P.; NEVES, S.; RAZZINO, C. A.; HAGE, E. Compósitos Termoplásticos com Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.3, p. 154-165, 2003.

CORREA, C. A.; RAZZINO, C.A.; HAGE, E.; Role of Maleated Coupling Agents on the Interface Adhesion of Polypropylene—Wood Composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 20, 2007.

COUTINHO, F. M. B.; COSTA T. H. S. Performance of polypropylene–wood fiber composites. **Polymer Testing**, v. 18, n.8, p.581-587, 1999.

CUI, Y.; LEE, S.; NORUZIAAN, B.; CHEUNG, M.; TAO, J. Fabrication and interfacial modification of wood/recycled plastic composite materials. **Composites: Part A**, v.39, p.655–661, 2008.

DOMINKOVICS, Z.; DÁNYÁDI, L.; PUKÁNSZKY, B. Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/wood composites. **Composites: Part A**, v.38, p.1893–1901, 2007.

DUANNA, Y.F.; CHENA, Y.C.; HENA, J. T.; LINB, Y. H. Thermal induced graft polymerization using peroxide onto polypropylene fiber. **Polymer**, v.45, p.6839–6843, 2004.

ENGLISH, B.; STARK, N.; CLEMONS C. Weight Reduction: Wood versus Mineral Fillers in Polypropylene. In: THE FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WOODFIBER-PLASTIC COMPOSITES, May 12-14, 1997, Madison, Wisconsin.

ENGLISH, B. Wood-filled plastics: an introduction. In: Annual meeting of Window and Door Manufacturers Association, 2000, USA. **Summaries...** Arizona, 2000.

FIEBIG, J.; GAHLEITNER, M.; PAULIK, C.; WOLFSCHWENGER, J. Ageing of polypropylene: processes and consequences. **Polymer Testing**, v.18, n.4, p.257-266, 1999.

GAHLEITNER, M. Melt rheology of polyolefins. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n.6, p.895-944, 2001.

GASSAN, J.; BLEDZKI, A. K. The Influence of Fibre-surface Treatment on the Mechanical Properties of Jute-polypropylene Composites. **Composites: Part A**, v.28, n.12, p. 1001-1005, 1997.

GASSAN, J.; BLEDZKI, A. K. Possibilities to Improve the Properties of Natural Fiber Reinforced Plastics by Fiber Modification – Jute Polypropylene Composites. **Applied Composite Materials**, v. 7, n. 5-6, p. 373-385, 2000.

GEORGE, J.; SREEKALA, M.S.; THOMAS, S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 9, p.1471-1485, 2001.

GODDARD, W.A; CAGIN, T.; BLANCO, M.; VAIDEHI, N.; DASGUPTA, S.; FLORIANO, W.; BELMARES, M.; KUA, J.; ZAMANAKOS, G.; KASHIHARA, S.; IOTOV, M.; GAO, G.H. Strategies for multiscale modeling and simulation of organic materials: polymers and biopolymers. **Computational and Theoretical Polymer Science**, v. 11, n.5, p. 329-343, 2001.

GUERRICA-ECHEVARRÍA, G.; EGUIAZÁBAL, J.I.; NAZÁBAL, J. Influence of molding conditions and talc content on the properties of polypropylene composites. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 8, p. 1213-1219, 1998.

GUPTA, M.; WANG, K.K. Fiber Orientation and Mechanical Properties of short-fiber reinforced injection molded composites: simulated and experimental results. **Polymers Composites**, v.14, n.5, p. 367-382, 1993.

HWANG, CHIN-YIN; HSE, CHUNG-Y.; CHOONG, E. T. Effect of configuration and some processing variables on the properties of wood fiber-polyethylene composites. In: Proceedings of the International Conference on Effective Utilization of Plantation Timber "Timber and Wood Composites for the Next Century", 16., May 21-23, 1999, Chi-Tou, Taiwan: Forest Products Association of R.O.C., 1999.

INCARNATO, L.; SCARFATO, P.; DI MAIO, L.; ACIERNO D. Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. **Polymer**, v.41, p.6825–6831, 2000.

JO, W. H.; PARK, C. D.; LEE, M. S. Preparation of functionalized polystyrene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6. **Polymer**, v.37, n.9, p.1709-1714, 1996.

JOSEPH, K.; VARGHESE, S.; KALAPRASAD, G.; THOMAS, S.; PRASANNAKUMARI, L.; KOSHY, P.; PAVITHRAN, C. Influence of interfacial adhesion on the mechanical properties and fracture behaviour of short sisal fibre reinforced polymer composites. **European Polymer Journal**, v.32, n.10, p.1243-1250, 1996.

JOSEPH, P.V; KURUVILLA, J.; SABU, T. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v.59, p.1625-1640, 1999.

JOSEPH, P. V.; RABELLO, M. S.; MATTOSO, L. H. C.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v.62, p.1357-72, 2002.

KALAY, G.; BEVIS, M. J. Processing and physical property relationships in injection molded isotactic polypropylene. Mechanical properties. **Journal of Polymer Science Part B**, Polymer Physics, v. 35, n.2, p. 241-263, 1997.

KARMAKER, A.C.; SCHNEIDER, J. P. Mechanical Performance of Short Jute Reinforced Polypropylene. **Journal of Materials Science Letters**, v.15, n.3, p. 201-202, 1996.

KAUSCH, H-H. **Polymer Fracture**. 2. ed. Berlim: Springer, 1987.

KAZAYAWOKO, M.; BALATINECZ, J.J.; MATUANA, L.M. Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. **Journal of Material Science**, v. 34, p.6189-6199, 1999.

KELAR, K.; JURKOWSKI, B. Preparation of functionalised low-density polyethylene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6. **Polymer**, v.41, p.1055–1062, 2000.

KIM, H.S.; LEE, B.H.; CHOI, S.W.; KIM, S.; KIM, H.J. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. **Composites: Part A**, v. 38, p.1473-1482, 2007.

KOENIG, K. M.; SYPKENS, C. W. Wood-plastic composites for market share. **Wood and Wood Products**, v.107, n.5, p.49-58, 2002.

KURUVILLA J.; SABU, T. Effect of Ageing on the Physical and Mechanical Properties of Sisal-Fiber-Reinforced Polyethylene Composites. **Composites Science and Technology**, v.53, p. 99-110, 1995.

LAI, S..M.; YEH, F. C.; WANG, Y.; CHAN, H. C.; SHEN, H. F. Comparative Study of Maleated Polyolefins as Compatibilizers for polyethylene/wood flour composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 487-496, 2003.

LEE, S. H.; WANG, S.; PHARR, G.M.; XU, H. Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis. **Composites: Part A**, v. 38, p.1517-1524, 2007.

LEI, Y.; WU, Q.; YAO, F.; XU, Y. Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber. **Composites: Part A**, v. 38, p. 1664–1674, 2007.

LOPES, P. E.; SOUSA, J. A. **Modificação nas características da interface/interfase em compósitos de PP/fibras de vidro com compatibilizante PP-g-MA e sua influência nas propriedades mecânicas**. Rio de Janeiro, 2000. 7p. Boletim técnico Petrobrás.

LUZ, S.M.; GONÇALVES, A.R.; DEL'ARCO JR, A.P. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. **Composites: Part A**, v. 38, p.1455–1461, 2007.

MANO, B. I. S.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. **Compósito de PP virgem e pós consumo com fibra de curauá obtidos por extrusão/injeção**. Instituto de Química. Disponível em :<<http://lpcr.iqm.unicamp.br>> Acesso em: 05 abr. 2009.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Editora Edgar Blücher Ltda,1991, p. 124-128.

MARKOVICH, N.E.; ARANGUREN, M.I.; REBOREDO, M.M. Modified woodflour as thermoset fillers, Part I. Effect of the chemical modification and percentage of filler on the mechanical properties. **Polymer**, v.42, p.815–825, 2001.

MARKOVICH, N.E.; ARANGUREN, M.I.; REBOREDO, M.M. Some aspects related to the processing of natural fiberpolymer composites. In: PROCEEDINGS OF THE NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES IV, 2002, São Pedro. **Anais...** São Pedro, 2002, p. 416-421.

MARSH, G. Next step for automotive materials. **Materialstoday**, p.36-46, 2003.

MATTOSO, L. H. C. Conferência internacional de compósitos reforçados com fibras vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.9, n.2, p.16, 1999.

MISHRA, S.; NAIK, J.B.; PATIL, Y.P. The compatibilising effect of maleic anhydride on swelling and mechanical properties of plant-fiber-reforced novolac composites. **Composites Science and Technology**, v. 60, p.1729-1735, 2000.

MORASSI, J.O. Fibras naturais: aspectos gerais e aplicação na indústria automobilística. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 11., 1994, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABPol: ABM: ABC, 1994. p.1259-1262.

MÜLLER, R. L.; WAGNER, F. R.; MÄHLMANN, C. M.; RODRÍGUEZ, A. L.; KIPPER, L. M.; MORAES, J. A. R. Obtenção e caracterização de compósitos de polipropileno pós-consumo com fibras de cana-de-açúcar com e sem tratamento químico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: 2006, p. 9300-9311.

OKSMAN, K.; CLEMONS, C. Mechanical Properties and Morphology of Impact Modified Polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, p.1503-1513, 1998.

PESETSKI, S.S.; JURKOWSKI, B.; KRIVOGUZ, Y.M.; KELAR, K. Free-radical grafting of itaconic acid onto LDPE by reactive extrusion: I. Effect of initiator solubility. **Polymer**, v.42, p. 469–475, 2001.

QIU, W.; ENDO, T.; HIROTSU, T. A novel Technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins. **European Polymer Journal**, v.41, p.1979-1984, 2005.

RAZZINO, C.A. **Influência de modificações interfaciais nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com farinha de madeira**. São Carlos, 2004. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos.

SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS. **Formulações e vulcanização de borracha**, 2007. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br>> Acesso em: 12 set. 2009.

SAHEB, D. N.; JOG, J.P. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. **Advances in Polymer Technology**, v.18, n.4, p. 351-363, 1999.

SANADI, A.R.; CAULFIELD, D.F.; JACOBSON, R.E. **Agrofiber thermoplastic composites, paper and composites from Agro-Based Resources**. Eds. Rowell, R. M, Young, R.A.; Rowell, J.K. Cap. 12, Lewis Publishers, 1997, p. 377-401.

SANADI, A. R.; CAULFIELD, D. F.; STARK, N. M.; CLEMONS, C. C. Thermal and mechanical analysis of lignocellulosic polypropylene composites. In: THE FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON WOODFIBER-PLASTIC COMPOSITES, May 26-27, 1999, Madison, Wisconsin.

SANTOS, P.A.; SPINACE, M.A.S.; FERMOSELLI, K.K.G.; DE PAOLI, M.A. Polyamide-6/ vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molding. **Composites: Part A**, v. 38, p. 2404-2411, 2007.

SAPIEHA, S.; PUPO, J.F.; SCHREIBER, H.P. Thermal Degradation of Cellulose-Containing Composites during processing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 37, p. 233-240, 1989.

SAULE, M.; MOINE, L.; LIEBRAND, R.; HOGT, A.; BUIJTENHUIJS, A.; ARTS, K.; MAILLARD, B. A simple way to assess polyolefin degradation induced by peroxide treatment. **Polymer Testing**, v. 23, p.659-664, 2004.

Schut, J. For compounding, sheet & profile: Wood is good. **Plastics Technology**, v.45, n.3, p. 46-47, 1999.

SERPA, P. N.; VITAL, B. R. Propriedades da madeira de *Pinus elliottii*. **Revista da Madeira**, Caxias do Sul, n.86, 2004.

SHENG, B.R.; LI, B.; XIE, B. H.; YANG, W.; FENG, J. M.; YANG, M. B. Influences of molecular weight and crystalline structure on fracture behavior of controlled-rheology-polypropylene prepared by reactive extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n.1, p.225-232, 2008.

SHI, D.; YANG, J.; YAO, Z.; WANG, Y.; HUANG, H.; JING, W.; YIN, J.; COSTA, G. Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. **Polymer**, v.42, n.13, p. 5549-5557, 2001.

Smith, W.F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3. ed. Lisboa: McGraw-Hill Companies, 1998.

STARK, N. M. Wood fiber derived from scrap pallets used in polypropylene composites. **Forest Products Journal**, v.49, n.6, p.39-46, 1999.

STARK, N. M.; ROWLANDS, R. E. Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. **Wood and Fiber Science**, v.35, n.2, p.167-74, 2003.

STOLF, D. O.; LAHR, F. A. R. Wood-polymer composite: physical and mechanical properties of some wood species impregnated with styrene and methyl methacrylate. **Materials Research**, v. 7, 2004.

STRAPASSON, R. **Valorização do polipropileno através de sua mistura e reciclagem**. 2004. 77p. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SUN, Y.J.; HU, G.H.; LAMBLA, M.; KOTLAR, H. K. In situ compatibilization of polypropylene and poly(butylene terephthalate) polymer blends by one-step reactive extrusion. **Polymer**, v. 37, n.18, p.4119-4127, 1996.

THITITHAMMAWONG, A.; NAKASON, C.; SAHAKARO, K.; NOORDERMEER, J. Thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends: Selection of optimal peroxide type and concentration in relation to mixing conditions. **European Polymer Journal**, v.43, p. 4008–4018, 2007.

THITITHAMMAWONG, A.; NAKASON, C.; SAHAKARO, K.; NOORDERMEER, J. Effect of different types of peroxides on rheological, mechanical, and morphological properties of thermoplastic vulcanizates based on natural rubber/polypropylene blends. **Polymer Testing**, v. 26, p.537–546, 2007.

TOBOLSKY, A.V.; MARK, H.F. **Polymer Science and Materials**. New York: Wiley-Interscience, a Division of John Wiley & Sons, 1971.

ZHU, L.; TANG G.; SHI, Q.; CAI, C. ; YIN, J. Neodymium oxide co-catalyzed melt free radical grafting of maleic anhydride onto co-polypropylene by reactive extrusion. **Reactive & Functional Polymers**, v.66, n.9, p.984–992, 2006.

WANDER, P.R. **Utilização de resíduo de madeira e lenha como alternativas de energia renováveis para o desenvolvimento sustentável da região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul**. 2001.140p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

WANG, Q.; KALIAGUINE, S.; AIT-KADI A. **Journal of Applied Polymer Science**, v.48, p.121-136, 1993.

WANG, Y.; CHEN, F.B.; LIB, Y. C.; WUA, K. C. Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. **Composites: Part B**, v.35, n.2, p.111–124, 2004.

WOODHAMS, H.T.; THOMAS, G.; RODGERS, D.K. Wood Fibers as Reinforcing for Polyolefins. **Polymer Engineering and Science**, v. 24, n.15, p.1166-1171, 1984.

WRIGHT, J.R.; MATHIAS, L.J. Physical Characterization of Wood and Wood-Polymer Composites: An Update. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 48, p.2225-2239, 1993.

YAMAJI, F.M.; BONDUELLE, A. Utilização da serragem na produção de compósitos plástico-madeira. **Revista Floresta**, v.34, p.59-66, jan/abr. 2004.

Yahoo. Disponível em <<http://www.br.answers.yahoo.com>> Acesso em: 20 ago. 2009.

YOUNGQUIST, J. A. The marriage of wood and non-wood materials. **Forest Products Journal**, v.45, n. 10, p.25-30, 1995.